DIE CHEMISCHE ANALYSE.

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung von Prof. Dr. Abderhalden-Berlin, Prof. Dr. Ahrens-Breslau, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Prof. Dr. Biltz-Kiel, Dr. Birckenbach-Ludwigshafen, Priv.-Doz. Dr. Börnstein-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Bredig-Heidelberg, Prof. Dr. Brunck-Freiberg, Geh.-Rat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Geh.-Rat Prof. Dr. Classen-Aachen, Hofrat Dr. Dafert-Wien, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Dir. Dr. Dieterich-Helfenberg, Priv.-Doz. Dr. Ditz-Brünn, Prof. Donath-Brünn, Priv.-Doz. Dr. Ebler-Heidelberg, Priv.-Doz. Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Eschweiler-Hannover, Priv.-Doz. Dr.-Ing. A. Fischer-Aachen, Priv.-Doz. Dr. Großmann-Berlin, Prof. Dr. Gutbier-Erlangen, Prof. Dr. Haber-Karlsruhe, Prof. Dr. Herbig-Chemnitz, Prof. Dr. Herz-Breslau, Prof. Dr. Hinrichsen-Berlin, Prof. Hönig-Brünn, Prof. Dr. Jannasch-Heidelberg, Prof. Dr. Jordis-Erlangen, Prof. Dr. Kippenberger-Bonn, Prof. Dr. v. Konek-Pest, Prof. Dr. de Koninck-Lüttich, Prof. Dr. F. W. Küster-Charlottenburg, Dr. Lewkowitsch-London, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. Massot-Krefeld, Prof. Dr. H. Meyer-Prag, Prof. Dr. R. J. Meyer-Berlin, Prof. Dr. Neuberg-Berlin, Prof. Dr. Neumann-Darmstadt, Dir. Nissenson-Stolberg, Dir. Dr. Paessler-Freiberg, Dr. Pohl-Stolberg, Geh.-Rat Prof. Dr. Proskauer-Berlin, Dr. Roth-Cöthen, Prof. Dr. Ruff-Danzig, Prof. Dr. Rupp-Marburg, Prof. Dr. Schmidt-Stuttgart, Priv.-Doz. Dr. Stähler-Berlin, Prof. Dr. Staudinger-Karlsruhe, Prof. Dr. Stoklasa-Prag, Dr. Ubbelohde-Karlsruhe, Prof. Ulrich-Brünn, Prof. Ulzer-Wien, Prof. Dr. Vortmann-Wien, Prof. Dr. Wegscheider-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. Will-Berlin, Prof. Dr. H. Wislicenus-Tharandt, Prof. Dr. Wöhler-Karlsruhe und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,
Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

VI. Band:

Die Untersuchung von Eisengallustinten.

Von

Prof. Dr. F. W. Hinrichsen,
Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin,
ständiger Mitarbeiter am Kgl. Materialprüfungsamte zu Gross-Lichterfelde.

Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen.



Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung von Prof. Dr. Abderhalden-Berlin, Prof. Dr. Ahrens-Breslau, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Prof. Dr. Biltz-Kiel, Dr. Birckenbach-Ludwigshafen, Priv.-Doz. Dr. Börnstein-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Bredig-Heidelberg, Prof. Dr. Brunck-Freiberg, Geh.-Rat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Geh.-Rat Prof. Dr. Classen-Aachen, Hofrat Dr. Dafert-Wien, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Dir. Dr. Dieterich-Helfenberg, Priv.-Doz. Dr. Ditz-Brünn, Prof. Donath-Brünn, Priv.-Doz. Dr. Ebler-Heidelberg, Priv.-Doz. Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Eschweiler-Hannover, Priv.-Doz. Dr.-Ing. A. Fischer-Aachen, Priv.-Doz. Dr. Großmann-Berlin, Prof. Dr. Gutbier-Erlangen, Prof. Dr. Haber-Karlsruhe, Prof. Dr. Herbig-Chemnitz, Prof. Dr. Herz-Breslau, Prof. Dr. Hinrichsen-Berlin, Prof. Hönig-Brünn, Prof. Dr. Jannasch-Heidelberg, Prof. Dr. Jordis-Erlangen, Prof. Dr. Kippenberger-Bonn, Prof. Dr. v. Konek-Pest, Prof. Dr. de Koninck-Lüttich, Prof. Dr. F. W. Küster-Charlottenburg, Dr. Lewkowitsch-London, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. Massot-Krefeld, Prof. Dr. H. Meyer-Prag, Prof. Dr. R. J. Meyer-Berlin, Prof. Dr. Neuberg-Berlin, Prof. Dr. Neumann-Darmstadt, Dir. Nissenson-Stolberg, Dir. Dr. Paessler-Freiberg, Dr. Pohl-Stolberg, Geh.-Rat Prof. Dr. Proskauer-Berlin, Dr. Roth-Cöthen, Prof. Dr. Ruff-Danzig, Prof. Dr. Rupp-Marburg, Prof. Dr. Schmidt-Stuttgart, Priv.-Doz. Dr. Stähler-Berlin, Prof. Dr. Staudinger-Karlsruhe, Prof. Dr. Stoklasa-Prag, Dr. Ubbelohde-Karlsruhe, Prof. Ulrich-Brünn, Prof. Ulzer-Wien, Prof. Dr. Vortmann-Wien, Prof. Dr. Wegscheider-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. Will-Berlin, Prof. Dr. H. Wislicenus-Tharandt, Prof. Dr. Wöhler-Karlsruhe und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

VI. Band:

Die Untersuchung von Eisengallustinten.

Von

Prof. Dr. F. W. Hinrichsen,

Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin,
ständiger Mitarbeiter am Kgl. Materialprüfungsamte zu Gross-Lichterfelde.

Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen.



STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1909.

The Research

DIE UNTERSUCHUNG

from Iron gallate ink

VON EISENGALLUSTINTEN.

Von

Prof. Dr. F. W. Hinrichsen,

Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin,
ständiger Mitarbeiter am Kgl. Materialprüfungamte zu Gross-Lichterfelde.

Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1909.



Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Bis vor kurzer Zeit noch stellte die Tinte, trotz des ehrwürdigen Alters ihrer Entdeckung, in analytischer Beziehung ein vollkommen dunkles Gebiet dar. Erst in den letzten Jahren fand die Frage der Tintenprüfung zumal durch die grundlegenden Versuche von Schluttig und Neumann sowie durch die im Kgl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde ausgeführten planmäßigen Untersuchungen eingehendere Bearbeitung.

Der freundlichen Aufforderung des Herausgebers der vorliegenden Sammlung, mit Rücksicht auf die allgemeine Bedeutung der Frage, unsere gegenwärtigen Kenntnisse auf dem Gebiete der Tintenuntersuchung in einem Bande der „Chemischen Analyse“ zusammenzufassen, glaubte ich um so eher nachkommen zu müssen, als sich hierdurch Gelegenheit bot, einen größeren analytischen Leserkreis mit den wichtigsten Tatsachen der Tintenprüfung bekannt zu machen und vielleicht einige Fachgenossen zur Mitarbeit auf diesem Gebiete anzuregen. Der Gegenstand bietet ja nicht nur für den Tintenerzeuger oder -verkäufer Interesse, sondern auch für den Chemiker. Gerade die chemische Prüfung von Eisengallustinten kann als gutes Beispiel dafür gelten, wie es mit Hilfe der neueren physikalischen Chemie möglich ist, besonders schwierig erscheinende analytische Probleme zu lösen. Aus diesem Grunde dürfte es sich sogar vielleicht empfehlen, einzelne Bestimmungen aus diesem Gebiete allgemein in chemisch-technischen Uebungen von vorgeschritteneren Studierenden ausführen zu lassen.

Fast könnte man freilich befürchten, daß diese Arbeiten bereits zu spät kämen, da heutzutage in immer größerem Umfange schon Tinte und Feder durch die Schreibmaschine verdrängt werden. Jedoch sind diese Bedenken grundlos. Die Tinte wird sich behaupten und ihre bedeutsame kulturelle Aufgabe weiter erfüllen. „Denn überall da, wo wir einem Schriftstück den Stempel unserer Persönlichkeit aufdrücken möchten, sei es auch nur durch die Namensunterschrift,

kurz überall da, wo sich in einem Schriftsatz das Fehlen einer jeden persönlichen Note als empfindlicher Mangel geltend machen würde, da werden wir wohl noch lange zu den Hilfsmitteln einer nach Ansicht mancher vielleicht schon heute veralteten Schreibtechnik, zu Tinte und Feder greifen müssen." (Frederking, Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleißes [1907], 281.)

Aus diesem Grunde wird besonders für urkundliche Zwecke die Prüfung von Tinten auf diejenigen Eigenschaften, welche für die Echtheit und Haltbarkeit der Schriftzüge maßgebend sind, hervorragende Wichtigkeit besitzen. In erster Linie gilt dies für Behörden, für deren Akten ausschließlich Tinten von urkundlichem Wert Verwendung finden sollten, während diese fast selbstverständliche Forderung vielleicht auch heute noch nicht überall erfüllt ist.

Die folgende Zusammenstellung soll in knappem Rahmen einen kurzen Ueberblick über den augenblicklichen Stand der Tintenprüfung geben. Es steht zu hoffen, daß die wissenschaftliche Bearbeitung dieses Gebietes von gleichem Nutzen für die Tintenindustrie wie auch für die Abnehmer sein wird. Denn hierdurch werden einerseits den Fabrikanten Mittel an die Hand gegeben, die Herstellung der Tinten möglichst rationell zu gestalten und damit von dem rein erfahrungsgemäßen Herumprobieren loszukommen, auf welches sie heute noch vielfach angewiesen sind, anderseits wird nur, wenn sichere Grundlagen für die Prüfung und Bewertung von Tinten geschaffen sind, die Unsicherheit verschwinden, welcher das Publikum heutzutage beim Einkauf von Tinten noch vielfach ausgesetzt ist.

Den bekannten Firmen der deutschen Tintengroßindustrie A. Leonhardi in Dresden, Günther Wagner in Hannover und Ed. Beyer in Chemnitz bin ich für mannigfache Auskünfte und Unterstützung bei den Untersuchungen, dem Verlag Ferdinand Enke für sein bei der Drucklegung des vorliegenden Bandes stets bewiesenes freundliches Entgegenkommen zu Dank verpflichtet.

Besonders herzlichen Dank schulde ich ferner dem Herausgeber dieser Sammlung, Herrn Privatdozenten Dr. B. M. Margosches, für die liebenswürdige Aufforderung zur Abfassung der vorliegenden Monographie und für viele wertvolle Anregungen.

Friedenau b Berlin, Dezember 1908.

F. W. Hinrichsen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Vorwort	5—6
I. Geschichtliche Einleitung	9—20
II. Herstellung von Eisengallustinten	20—31
A. Rohstoffe	20—26
B. Zusammensetzung und Herstellung von Eisengallustinten	26—31
III. Chemie der Eisengallustinten	31—60
A. Konstitution des Tannins	31—38
B. Mengenverhältnis zwischen Eisen und Tannin in der Tinte	38—40
C. Beziehungen zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und ihrer Fähigkeit, farbige Eisenverbindungen zu liefern	40—48
D. Konstitution der farbigen Eisenverbindungen	48—56
E. Beziehungen zwischen Tinten- und Beizenfärbungen	56—60
IV. Untersuchung von Eisengallustinten	60—134
A. Chemische Prüfungen	61—122
a) Untersuchung auf Gerb- und Gallussäure	61—114
I. Versuche mit reiner Gerb- und Gallussäure	61—101
α) Qualitative Reaktionen der Gerb- und Gallussäure	61—65
β) Quantitative Bestimmung von Gerb- und Gallussäure in der Tinte (Essigesterverfahren)	65—101
1. Gewichtsanalytische Bestimmung 65. 2. Titration mit Kupfersulfat 77. 3. Jodometrische Bestimmung 85. 4. Kolorimetrische Prüfung 98. 5. Zusammenfassung 100	
II. Versuche mit Gerbstoffauszügen	101—114
α) Qualitative Reaktionen	101—102
β) Quantitative Bestimmung der Gerb- und Gallussäure in Gerbstofftinten	102—114
b) Bestimmung des Eisens in der Tinte	114—116
c) Ermittlung des Gehaltes an freier Säure	116—120
d) Prüfung auf andere Bestandteile	120—122

Seite

B. Physikalische Prüfungen . . . . 122—134

a) Haltbarkeit der Tinte . . . . 122—127

b) Unmittelbare Prüfung auf Schwarzwerden der Schriftzüge . 127—131

c) Mikroskopische und photographische Untersuchung von Schriftzügen (Erkennung von Schriftfälschungen) . . . . . 131—134

Schlußwort . . . . 135—136

Sachregister . . . . 137—138

Autorenregister . . . . 139—140

I. Geschichtliche Einleitung.

Als Tinte bezeichnet man eine Flüssigkeit, mit welcher Schriftzüge hervorgebracht werden können. Der Name „Tinte" leitet sich ab vom lateinischen *tinctum* (gefärbt). Jedoch brauchen die mit Tinte erzeugten Schriftzüge nicht von vornherein dem Auge sichtbar zu sein, sondern die Färbung braucht erst mit der Zeit oder auch durch besondere Behandlung aufzutreten.

Es erscheint überflüssig, an dieser Stelle näher auf die kulturelle Bedeutung der Tinte und damit der Schrift einzugehen. Die Bemerkung möge genügen, daß die Anwendung gefärbter Flüssigkeiten zum Schreiben in die ältesten Zeiten geschichtlicher Ueberlieferung zurückreicht.

Alle Schriften waren zunächst Bilderschriften, wie sie sich z. B. bei den Indianern noch bis in die neuere Zeit erhalten haben[1]). Während in den allerältesten Zeiten die der schriftlichen Ueberlieferung dienenden Bilder mit dem Meißel in Stein eingehauen oder mit Messern in Rinden eingeritzt wurden, findet sich, soweit bekannt, der Gebrauch von Tinten zuerst in China und Aegypten. Die chinesische Tusche, die von Tien-Tschen um 2600 v. Chr. erfunden sein soll, stellte einen schwarzen Lack dar, welcher mittels Bambusrohrs auf Seide aufgetragen wurde. Später verwandte man vornehmlich Ruß, der mit Leim angemacht und mit Kampher und Moschus parfümiert war. Auch in Aegypten wurden die Papyrusrollen mit Tinten beschrieben, deren färbender Hauptbestandteil Ruß war.

In Griechenland waren neben Rußtinten zumal in späterer Zeit auch Sepiatinten (aus dem Saft des Tintenfisches gewonnen) zur Verwendung auf Papyrus im Gebrauch. Eisenhaltige Tinten, die als Vorläufer der heutigen Eisengallustinten aufzufassen sind, wurden in Handschriften aus der Zeit vor Christi Geburt entdeckt.

[1]) Nach Neumann u Schluttig, Muspratts Techn. Chem. Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1905, 4 Aufl., Bd. 8, S. 1274. Ausführliche geschichtliche Angaben daselbst.

Bereits im 2. Jahrhundert v. Chr. beschreibt Philo von Byzanz eine Geheimschrift, die auf folgende Weise erhalten wurde: man schrieb mit einer Auflösung von Galläpfeln, ließ die farblose Flüssigkeit eintrocknen und befeuchtete später die beschriebene Stelle mit der Lösung eines eisenhaltigen Kupfersalzes. Die Schriftzüge erschienen dann mit schwarzer Farbe [1]).

Von farbigen Tinten seien hier die namentlich in Aegypten vielfach gebrauchten roten Schreibflüssigkeiten erwähnt, die zumeist aus pflanzlichen und tierischen Säften hergestellt wurden. Die von den byzantinischen Kaisern persönlich zu benutzende Purpurtinte, welche durch Abkochen von Purpurschnecken gewonnen wurde, wurde Encaustum genannt. Das Wort stammt aus dem Griechischen ἔγκαυστον (eingebrannt oder gekocht). Von diesem Namen leiten sich die heutigen französischen und englischen Bezeichnungen „encre" und „ink" ab. Im Italienischen wurde hieraus das Wort „inchiostro" im Holländischen „inckt" gebildet.

Auch Gold- und Silbertinten waren im Altertum vielfach in Verwendung.

Im Mittelalter kam zu diesen Schreibflüssigkeiten die **Eisengallustinte** hinzu [2]). Wann und von wem die Entdeckung gemacht ist, daß die beim Versetzen von wäßrigem Galläpfelauszug mit Eisenvitriol entstehende tief schwarze Flüssigkeit unmittelbar zur Herstellung von Schriftzügen geeignet sei, läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen. Die ersten Vorschriften über die Bereitung derartiger Tinten finden sich in Mönchshandschriften aus dem Beginn des 15. Jahrhunderts, während im 16. Jahrhundert vornehmlich italienische Aerzte, die sich ja vielfach mit den verschiedenartigsten Fragen aus dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften abgaben, Rezepte zur Tintenbereitung hinterlassen haben.

Einen wesentlichen Fortschritt in der wissenschaftlichen Erkenntnis von dem Wesen der Gallustinte brachten die Untersuchungen Robert Boyles (1626—1691). Dieser hervorragende englische Physiker und Chemiker stellte als erster planmäßige Versuche über den Einfluß von Säuren und Salzen auf die Bildung des Eisengallusfarbstoffes an. Er fand, daß auf Zusatz von Schwefelsäure die schwarze Färbung, welche beim Vermischen von Eisenvitriollösung mit Gal

[1]) Siehe auch Leidié, Journ. Pharm. Chim. [6] 15 (1902) 13, Chem. Zentralbl. 1902 I, 383.

[2]) Vergl. W. Wattenbach, Das Schriftwesen im Mittelalter. Leipz S. Hirzel 1896, 3. Aufl., S. 283.

äpfelauszug sich bildete, sofort verschwand, daß dagegen die durch Säure entfärbte Flüssigkeit beim Versetzen mit Pottasche die dunkle Färbung wieder annahm Er studierte ferner noch eine Reihe anderer Pflanzenstoffe als Galläpfel und beobachtete zuerst, daß das Auftreten dunkler Färbungen beim Zusammengießen mit Eisenvitriol nicht auf Galläpfelauszug beschränkt war.

Genauere quantitative Untersuchungen über das vorteilhafteste Verhältnis zwischen Eisenvitriol und Galläpfeln hat der englische Arzt und Chemiker Lewis um die Mitte des 18. Jahrhunderts angestellt. Von ihm rührt die Beobachtung her, daß ein Ueberschuß von Eisenvitriol über das zweckmäßige Maß hinaus die ursprünglich schwarzen Schriftzüge nach einiger Zeit braun werden ließ, daß anderseits aber auch ein zu großer Ueberschuß des Galläpfelauszuges schädlich wirke. Die tiefste Schwärzung fand er bei einem Verhältnis von 1 Teil Eisenvitriol zu 3 Teilen Galläpfel. Von besonderer Bedeutung ist ferner seine Bemerkung, daß ein Zusatz von Blauholzauszug tiefere Schwärzung erzeugt als Galläpfel und Eisenvitriol allein. Aus diesem Grunde nimmt er in seine Vorschriften zur Tintenbereitung auch den Blauholzextrakt mit auf. Als geeignete Mischung wird von Lewis[1]) die folgende angegeben: 1 Teil Eisenvitriol, 3 Teile Galläpfel, 1 Teil Blauholz, 1 Teil Gummi, 40 Teile Weißwein oder Essig.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Ribaucourt, der als Lösungsmittel Wasser einführte. Die so dargestellten Tinten besaßen insofern große Uebelstände, als sie sehr leicht zum Schimmeln neigten. Bald wurde jedoch die Entdeckung gemacht, daß dieser Nachteil leicht vermindert werden konnte, wenn man den wäßrigen Galläpfelauszug vor dem Hinzufügen des Eisenvitriols längere Zeit für sich schimmeln ließ. Dann zeigte sich nämlich, daß die mit solchem Auszug hergestellte Tinte die Neigung zur Schimmelbildung in hohem Maße eingebüßt hatte, während anderseits die Färbung an Tiefe sehr zunahm.

Diese Erscheinung läßt sich chemisch in folgender Weise deuten: In dem wäßrigen Galläpfelauszug ist als wesentlichster Bestandteil Gallusgerbsäure enthalten, welche leicht schimmelt. Hierbei tritt Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure ein, welche ihrerseits nicht mehr in gleicher Weise zur Schimmelbildung fähig ist, während der mit Eisensalzen erhaltene Niederschlag mit Gallussäure dunkler gefärbt ist als im Falle der Gerbsäure.

Die Beobachtung, daß beim Schimmeln von Galläpfellösung sich

[1]) Neumann u. Schluttig, Muspratts Techn Chem 1905, 4. Aufl., Bd. 8, S 1289.

Gallussäure bilde, wurde gegen Ende des 18. Jahrhunderts von Scheele und Braconnot gemacht, nachdem die Entdeckung der Gallussaure im Jahre 1785 durch Scheele erfolgt war.

Aus dem ersten Drittel des 19. Jahrhunderts sind weiterhin Versuche von Berzelius[1]) erwähnenswert, welcher fand, daß eine gute Schreibtinte beim Zusammengießen von Galläpfelauszug mit vanadinsaurem Ammonium erhalten werden könne. Ein Hauptvorzug dieser Mischung lag in der Unempfindlichkeit der damit hergestellten Schriftzüge gegen chemische Agentien, indem sie von Alkalien überhaupt nicht angegriffen, durch Säuren blau gefärbt und durch Chlor nur unwesentlich ausgebleicht, aber nicht vollständig zerstört wurde. Dieses Verhalten erschien von besonderer Wichtigkeit, weil bereits damals auf die Haltbarkeit der Schriftzüge, insbesondere zur Verhinderung von Fälschungen, Wert gelegt wurde. Es zeigte sich jedoch, daß die Schriftzüge, welche mit der von Berzelius angegebenen Mischung hergestellt waren, unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft von selbst mit der Zeit an Schwärze einbüßten.

Im Jahre 1847 machte ferner Runge[2]) die bedeutsame Entdeckung, daß Blauholzauszug beim Erwärmen mit geringen Mengen von neutralem chromsaurem Kali eine tief blauschwarze Tinte liefert. Da die Flüssigkeit neutral reagiert, bietet sie vor den eisenhaltigen Tinten den Vorzug, daß sie Stahlfedern nicht angreift (Kaisertinte).

Einen vollständigen Umschwung für die Erzeugung von Eisengallustinten brachte das Jahr 1856, in welchem August Leonhardi[3]) in Dresden das erste Patent auf die sogen. „Alizarintinte“ erteilt wurde. Denn hier kam zum ersten Male ein neues Prinzip zur Anwendung, welches auch der heutigen Fabrikation von Eisengallustinten zu Grunde liegt.

Alle alten Eisengallustinten hatten nämlich das gemeinsam, daß der eigentliche Tintenfarbstoff, das gerb- und gallussaure Eisenoxyd, bereits fertig gebildet in der Flüssigkeit suspendiert enthalten war. Wesentlich für die Herstellung derartiger Tinten war daher der Zusatz eines zähflüssigen Stoffes, der die Aufgabe hatte, den Niederschlag des dunkel gefärbten Eisensalzes in der gesamten Flüssigkeit möglichst gleichmäßig schwebend zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde

[1]) Berzelius, Lehrb. d Chem 1845, Bd. 3, S. 329.

[2]) Runge, Grundriß d Chem. 1847, Bd. 2, S. 205.

[3]) August Leonhardi, Dinglers polyt. Journ. 142 (1856) 141. Hannoverisches Patent vom 4. Januar 1856.

für gewöhnlich Gummi arabicum benutzt. Beim Schreiben wurde die dunkle Flüssigkeit mit der Feder auf das Papier aufgetragen, wobei der Farbstoff also gewissermaßen auf die Oberfläche des Papiers durch das Gummi arabicum festgeklebt wurde.

Leonhardi dagegen schlug einen vollkommen neuen Weg ein. Er ging von dem Grundgedanken aus, daß es nicht notwendig sei, daß der Farbstoff bereits in der Tinte fertig gebildet vorliege, sondern daß die Einwirkung der Luft erst vor sich zu gehen brauche, nachdem die Schrift bereits auf das Papier gebracht sei. Demzufolge enthielt die Patentanmeldung nur die Vorschrift, daß der wäßrige Auszug von Gallus Aleppo mit Eisenvitriol und Indigolösung zu vermischen seien. Hierdurch wurde eine klare filtrierbare Flüssigkeit erhalten, welche das Eisenoxydulsalz der Gallusgerbsäure gelöst hielt. Durch die Einwirkung der Luft tritt die Umwandlung des Eisenoxydulsalzes in die Oxydverbindung und damit die Bildung des eigentlichen Tintenfarbstoffes erst auf dem Papier ein. Der Zusatz der Indigolösung bezweckte, die Flüssigkeit durch die Gegenwart von Indigosulfosäure klar zu erhalten.

Da das ursprünglich in der Lösung vorhandene gerb- und gallussaure Eisenoxydul nahezu farblos ist, mußte der Tinte ein vorläufiger Farbstoff zugesetzt werden, um die beim Schreiben erhaltenen Schriftzüge leserlich hervortreten zu lassen. Hierzu diente anfänglich der Auszug der Krappwurzel, in dem Alizarin enthalten ist. Aus diesem Grunde erhielt diese erste Leonhardische Tinte den Namen „Alizarintinte“.

Der wesentlichste Fortschritt für die Tintenfabrikation lag also darin, daß die nach dem Verfahren Leonhardis hergestellte Tinte nicht mehr eine Suspension, sondern eine klare, filtrierbare Lösung darstellte Sämtliche neuere Eisengallustinten werden im wesentlichen auf dieselbe Weise gewonnen und unterscheiden sich nur voneinander durch die Art und Anzahl weiterer Zusatzstoffe.

Zumal durch das Aufblühen der Anilinfarbenfabrikation seit Perkins Entdeckung des Mauveins wurden der jungen Industrie der Eisengallustinten in beliebiger Auswahl Stoffe zur Verfügung gestellt, welche die Erzielung jedes gewünschten Farbtones, mit der die Tinte beim Schreiben aus der Feder floß — nach einiger Zeit erfolgt ja stets die Bildung des eigentlichen dauernden Tintenfarbstoffes, der den vorläufigen Farbstoff überdeckt —, ermöglichten. Wenn aber so die junge Teerfarbenfabrikation der Industrie der Eisengallustinten wirk-

same Förderung zu teil werden ließ, schuf sie auf der anderen Seite eine gefährliche Konkurrenz, indem es möglich war, die wässerigen Lösungen gewisser Anilinfarbstoffe ohne weiteres zum Schreiben zu verwenden. Besonders ergiebige Farbstoffe, wie das Methylviolett, konnten dank ihrer außerordentlichen Färbekraft sogar zur Herstellung von Hektographentinten zu Vervielfältigungszwecken angemessene Verwendung finden.

So konnte es kommen, daß die Anilinfarben- und neben ihnen die schon erwähnten Chromblauholztinten dank ihrer Leichtflüssigkeit, ihrer schönen Farbe, ihrer Haltbarkeit im Tintenfaß und ihrer neutralen Reaktion, infolge deren die Stahlfedern nicht angegriffen wurden, die Eisengallustinten zu verdrängen begannen. Hierin lag insofern eine große Gefahr, als die mit solchen eisenfreien Tinten hergestellten Schriftzüge nicht genügende Haltbarkeit unter der Einwirkung von Luft und Licht besaßen, sondern schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit verblaßten. Aus diesem Grunde machte Köster, damals Professor in Bonn, bereits am 12. April 1879 in einem Schreiben an den Reichskanzler darauf aufmerksam, daß die Verwendung von Anilinfarben- und Chromblauholztinten für Schriftstücke, welche urkundlichen Wert besitzen sollten, durchaus unzulässig sei.

Auf Grund dieser Anregung wurde von der Königl Preußischen Technischen Deputation für Gewerbe am 25. Juni 1879 ein Erlaß veröffentlicht, in welchem die Benutzung von Eisengallustinten empfohlen und dafür eingetreten wurde, daß zur Anfertigung von Schriftstücken von dokumentarischem Werte ausschließlich Eisengallustinte benutzt werden sollte. Wenige Jahre später wurde mit der damaligen Königl. chemisch-technischen Versuchsanstalt an der Bergakademie zu Berlin eine besondere Abteilung für Tintenprüfung verbunden, deren Aufgabe und Ziele von der Königl. Kommission zur Beaufsichtigung der technischen Versuchsanstalten in besonderen Bestimmungen vom 1. September 1884 festgelegt wurden. Danach war die Anstalt verpflichtet, Tintenprüfungen auf Antrag von Privaten nach den vom Antragsteller gewünschten Richtungen hin vorzunehmen.

Diese Einführung von amtlichen Tintenprüfungen brachte jedoch bald Mißstände mit sich, indem Lieferanten ihre in beliebiger Hinsicht untersuchten Tinten als „*amtlich geprüft*“ unter Umständen auch zur Lieferung an Behörden in den Handel brachten, auch wenn überhaupt keine Eisengallustinten vorlagen. Um diese Uebelstände zu

beseitigen, wandte sich die Firma August Leonhardi in Dresden in einer Eingabe vom 2. Mai 1887 an das Reichskanzleramt mit dem Ersuchen „das hohe Reichskanzleramt wolle ... die geeigneten Schritte zur Festlegung von bestimmten Normalien für diejenigen Tinten, welche bei den Behörden des deutschen Reiches zur Anfertigung von Dokumenten und Akten Verwendung finden sollen, unter Zuziehung von fachmännischen Sachverständigen veranlassen".

Die Anregung fiel auf fruchtbaren Boden. Auf Einladung der Königl. Kommission zur Beaufsichtigung der technischen Versuchsanstalten fand am 8. Dezember 1887 in Berlin zwischen den Vertretern der bedeutendsten deutschen Tintenfabriken und den zuständigen Behörden eine Besprechung statt, in welcher Vorschläge für die Einrichtung einer amtlichen Tintenprüfung zur Verhandlung gelangten. Als wesentlichstes Ergebnis dieser Vorberatung wurde einstimmig angenommen, daß für Schriftstücke von urkundlichem Wert ausschließlich Eisengallustinten in Betracht kämen, da erfahrungsgemäß die hiermit hergestellten Schriftzüge praktisch *unvergänglich* seien.

Die weiteren Verhandlungen ergaben schon nach kurzer Zeit die Aufstellung der „*Grundsätze für amtliche Tintenprüfung*" vom 1. August 1888, welche (im Auszuge) folgendermaßen lauten:

„*Klasse I: Eisengallustinte, eine nach dem Trocknen schwarze Schrift liefernde Flüssigkeit, welche mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfeln entstammt, sowie 4 g metallisches Eisen im Liter enthält.*

Klasse II: Tinte, welche schwarze Schriftzüge liefert, die nach achttägigem Trocknen durch Alkohol und Wasser nicht ausgezogen werden können.

Jede Tinte muß leicht fließen und darf selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

Bei Ausschreibungen von Tintenlieferungen wird außer der Klasse auch noch der Flüssigkeitsgrad und der Farbenton, welchen die Tinte beim Ausfließen aus der Feder haben soll, der aber stets nach dem Trocknen in tiefes Schwarz übergehen muß, vorgeschrieben.

Der Regel nach wird auch vorzuschreiben sein, daß nur frisch bereitete Tinte geliefert werden darf und daß deshalb die Ablieferung größerer Mengen in einzelnen Posten erfolgen muß, welche auf höchstens je ein Vierteljahr berechnet sind."

Diese Grundsätze sind bis auf den heutigen Tag noch gültig.

Eine Kritik der amtlichen Grundsätze wurde im Jahre 1890 von Schluttig und Neumann in ihrem für die Chemie der Eisengallustinten grundlegenden Buche „Die Eisengallustinten. Grundlagen zu ihrer Beurteilung“ [1]) im Auftrage der Firma Aug. Leonhardi in Dresden veröffentlicht. Wie Schluttig und Neumann in ihrem Buche ausführlich begründen, muß eine gute, zu urkundlichen Zwecken geeignete Schreibtinte noch mehr Bedingungen erfüllen, als in den „Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung“ vorgeschrieben ist. Die genannten Autoren faßten diese erforderlichen Eigenschaften in folgender Weise zusammen [2]):

„Unter Tinte ist eine zum Schreiben geeignete Flüssigkeit zu verstehen, welche

1. eine klare, filtrierbare Lösung ist, keine Suspension darstellt,

2. leichtflüssig ist und längere Zeit bleibt, d. h. leicht aus der Feder fließt, weder stockt noch tropft oder auf dem Papier breit läuft,

3. längere Haltbarkeit im Glase besitzt, d. h. im Tintenfasse
   a) nur langsam geringen Satz bildet,
   b) auf der Oberfläche keine hautartigen Ausscheidungen, keinen Wandbeschlag und nie Schimmel bildet,

4. an einer guten Feder nur einen geringeren lackartig glatten, nicht aber locker krustenartigen Ansatz erzeugt,

5. keinen hervortretenden Geruch besitzt,

6. nicht zu sauer ist und gutes Papier nicht durchdringt,

7. eine intensive Farbe besitzt, die weder in der Flüssigkeit noch auf dem Papier heller wird oder ganz bleicht (im letzteren Falle vom Eintritt der völligen Trockenheit der Schriftzüge an gerechnet, denn feuchte Linien erscheinen stets dunkler als trockene),

8. Schriftzüge liefert, welche nach dem Trocknen nicht klebrig sind.

Diese Eigenschaften soll jede gute Tinte besitzen, sei sie Schreib- oder Kopiertinte.

Von den Schreibtinten ist ferner zu verlangen, daß sie

9. Schriftzüge liefern, welche nach achttägigem Trocknen

[1]) Schluttig u. Neumann, Die Eisengallustinten. Grundlagen zu ihrer Beurteilung Dresden, v. Zahn u. Jaensch, 1890.

[2]) Daselbst S. 7.

weder durch Wasser noch Alkohol — selbst bei tagelanger Behandlung damit — derartig entfernt werden können, daß sie unleserlich werden,

10. einen bestimmten Minimalgehalt an Eisen und

11. einen genügenden Gallusgehalt besitzen, d. h Schriftzüge liefern, welche nach dem Trocknen innerhalb acht Tagen in tiefes Schwarz übergehen und dann selbst nach mehrtägiger Behandlung mit Wasser und Alkohol noch einen bestimmten Grad von Schwärze behalten "

Von diesen Bedingungen verdienen namentlich die unter 3 und 6 hervorgehobenen besondere Beachtung.

Die Kritik der amtlichen Grundsätze war vornehmlich aus folgendem Grunde am Platze:

Während die Bestimmung des Eisengehaltes von Tinten leicht auszuführen ist, bereitet die analytische Ermittelung des vorhandenen Gehaltes an Gerb- und Gallussäure Schwierigkeiten Das zu diesem Zwecke von dem damaligen Vorsteher der Königl. chemisch-technischen Versuchsanstalt in Berlin, Professor Finkener, ausgearbeitete Verfahren wurde geheim gehalten. Dieser Zustand mußte notwendigerweise zu Unzuträglichkeiten führen, da es naturgemäß für die Fabrikanten, deren Lieferungen seitens einer Behörde auf Grund des Prüfungszeugnisses der chemisch-technischen Versuchsanstalt als ungenügend abgelehnt waren, von größter Wichtigkeit war, zu erfahren, aus welchen Gründen die Ablehnung erfolgt wäre.

Als daher neuerdings die chemisch-technische Versuchsanstalt mit der ehemaligen mechanisch-technischen Versuchsanstalt zum Königl. Materialprüfungsamte in Groß-Lichterfelde-West vereinigt wurde, war seine naheliegende Aufgabe, die Bearbeitung der Frage der Tintenprüfung von neuem in Angriff zu nehmen.

Von den Ergebnissen dieser Untersuchungen wird im vierten Abschnitte (siehe S. 65) die Rede sein.

Auch in Dänemark hat man neuerdings Grundsätze für die amtliche Tintenprüfung aufgestellt, die sich im wesentlichen an die von Schluttig und Neumann[1]) zusammengefaßten Forderungen anschließen. Andés[2]) gibt die Hauptpunkte der dänischen Vorschriften wieder, wie folgt:

„I. Die Tinte, welche im Staatsdienste zur Verwendung kommen

[1]) Schluttig u Neumann, Die Eisengallustinten, S. 7.

[2]) Andés, Schreib-, Kopier- und andere Tinten, Wien u. Leipzig, A. Hartleben 1906, S 19.

soll, soll folgendermaßen beschaffen sein: Sie soll klar sein, also keinen Bodensatz oder feste aufgeschlämmte Teile enthalten, nicht saurer als notwendig sein und keinen überstarken Geruch besitzen. Sie soll eine kräftige Farbe besitzen und gleich kräftig gefärbte Schrift geben. Sie soll sich im Tintenglase längere Zeit haltbar zeigen, ohne daß an der Oberfläche oder an den Seitenwandungen des Glases sich ein Häutchen zeigt oder Bodensatz und Schimmel auftritt. An einer guten Feder soll sie nach dem Eintrocknen nur einen unbedeutenden lackartigen Ueberzug, nicht aber eine lockere, schuppige Kruste hinterlassen. Sie muß leicht aus der Feder fließen, darf aber keine Neigung zeigen, in gutes Schreibpapier zu sehr einzudringen. Die Schrift soll schnell trocknen, ohne klebrig zu sein. Die Schriftzüge sollen nach dem Trocknen schwarze Farbe zeigen

II. Die Tinte, welche im Staatsdienst verwendet wird, soll einer der folgenden Klassen zugehören:

Klasse I. Eisengallustinte, die folgende Eigenschaften haben soll:

1. Einen Gehalt von 4 g Eisen auf 1 Liter Tinte.

2. Eine vollständige 14tägige Haltbarkeit. Die Prüfung auf Haltbarkeit erfolgt, indem man 25 ccm der filtrierten Tinte in eine zylindrische Medizinflasche von 1/4 Liter Fassungsraum bringt, deren Mündung durch eine Papierkapsel bedeckt oder derartig geschlossen ist, daß zwar Luft in die Flasche eintreten kann, aber Unreinlichkeiten (Sand u. s. w.) abgehalten werden. Bei der Prüfung auf Schimmelbildung bleibt die Mündung offen.

3. Ebenso dunkle und gegen Licht, Luft, Wasser und Alkohol widerstandsfähige Schriftzüge zu liefern, wie solche eine aus folgenden Bestandteilen zusammengesetzte Tinte ergibt:

23,4 g Tannin (von der reinsten käuflichen Gerbsäure so viel, daß vorgenannte Tanninmenge darin enthalten ist);
7,7 „ kristallisierte Gallussäure;
30 „ Eisenvitriol;
10 „ arabisches Gummi;
Salzsäure, entsprechend 2,5 g Chlorwasserstoff und
1 g Karbolsäure, alles auf den Liter Tinte bemessen[1]).

Die Prüfung in Bezug auf diesen Absatz erfolgt durch Belichtung de Schrift, die auf ein Papier der ersten Stoffklasse (Lumpenpapier) ge schrieben ist, durch drei Sommermonate währende Aussetzung a

[1]) „Normaltinte" siehe S. 29 und ferner Schluttig u. Neumann, Di Eisengallustinten, S. 71.

direktem Tageslicht und nachfolgende Auswaschung mit Wasser und Alkohol, und Trocknung.

Klasse II. Tinte, deren Schriftzüge nach 8tägiger Trocknung weder durch Wasser, noch durch Alkohol ausgewaschen werden können. Von dieser Tinte wird nur verlangt, daß sie die bei Klasse I vorgeschriebene Probe auf Haltbarkeit und eine 14tägige Probe auf Schimmel aushält.

Kopiertinte soll zur ersten Klasse gehören und mindestens noch einen Tag lang nach Trocknung scharfe und kraftige Kopien geben. Auch nicht kopierte Schrift darf nach dem Trocknen nicht klebrig sein."

Auch in Oesterreich-Ungarn soll nach der gleichen Quelle [1]) die Absicht bestanden haben, Tintennormalien aufzustellen, als deren Hauptforderungen die folgenden angegeben werden:

1. Schwarzwerden der Schriftzüge, das durch den Gehalt der Tinte an Eisen, Gallussubstanz und freier Säure bedingt ist.

2. Haltbarkeit der Tinte im Glase und Erhaltung der Leichtflüssigkeit. Die Tinte soll nicht rasch und nicht in erheblicher Menge an der Oberfläche eine Haut, am Boden Satz und an den Wandungen Belag abscheiden und nicht schimmeln. Die Leichtflüssigkeit soll längere Zeit erhalten bleiben. Die Tinte soll beim Eintrocknen an der Feder nur einen glatten, lackartigen, aber keinen lockeren, kräftigen Ueberzug bilden. Aus der Feder soll sie gleichmäßig ausfließen, nicht stocken, aber auch nicht tropfen, und auf geleimtem Papier nicht breit laufen.

3. Die Tinte soll nicht klebrig sein und keinen zu starken Geruch besitzen.

4. Sie soll nicht zu sauer sein und gutes Papier nicht durchdringen.

5. Sie soll eine klare Lösung und nicht eine Suspension darstellen.

6. Sie soll weder im Glase, noch auf dem Papier nach dem Trocknen ausbleichen.

7. Die Schriftzüge sollen nach 8tägigem Trocknen weder durch Wasser, noch durch Alkohol selbst bei mehrtägiger Einwirkung vollständig auswaschbar sein.

Die Prüfung des Schwarzwerdens der Schriftzüge soll nach der von Schluttig und Neumann empfohlenen „Streifenmethode" (siehe S. 128) erfolgen.

[1]) Andés, a. a. O. S. 20.

In Belgien schlug Vandevelde[1]), veranlaßt durch das Verblassen der Schrift in den Standesamtsregistern von Gand, zu dokumentarischen Zwecken eine Eisengallustinte vor, die neben 5,5 g Eisen 6—7 g Lampenruß im Liter enthielte. Eine derartige Tinte ließ sich durch Vermischen von drei Raumteilen „Pelikantinte" (von Günther Wagner in Hannover) mit einem Raumteil einer Schwärze, die durch Verreiben von 5 g Lampenruß und 5 g Gummi arabicum mit 100 g Wasser hergestellt war, bereiten.

Nach Munson[2]) schreibt in Amerika das United States Treasury Dep. die der „Normaltinte" (s. S. 18) entsprechende Zusammensetzung vor. Die Dichte einer solchen Tinte soll 1,0360 betragen.

Es erscheint wünschenswert, daß in absehbarer Zeit in Preußen, besser noch einheitlich im gesamten Deutschen Reich die zur Zeit gültigen *„Grundsätze"* auf Grund der später zu besprechenden neueren analytischen Untersuchungen erweitert und ergänzt würden. Wenn eine solche Neubearbeitung auch vielleicht in mancher Beziehung eine Verschärfung der zur Zeit gestellten Bedingungen bedeuten würde, läge sie doch durchaus im Interesse der Tintenindustrie ebensowohl wie der Verbraucher, zumal wenn es gelänge, das Augenmerk sämtlicher Behörden in höherem Maße, als dies heute der Fall ist, auf die Wichtigkeit der Frage der Tintenprüfung hinzulenken.

II. Herstellung von Eisengallustinten.

Den Zielen des vorliegenden Buches entsprechend genügen an dieser Stelle einige kurze Angaben über die Herstellung von Tinten.

A. Rohstoffe.

Gallen.

Als wichtigster Rohstoff für Eisengallustinten kommen die **Galläpfel** in Betracht, durch den Stich der Gallwespe erzeugte kuglige Gebilde auf den Blattstielen oder kleinen Zweigen der Eiche. Nach Wiesner[3]) hat man zwischen folgenden Gallenarten zu unterscheiden:

[1]) Vandevelde, Revue des Biblioth. et Archives de Belgique 4 (1906) 77; Chem. Zentralbl. 1906 II, 571.

[2]) Munson, Journ. Amer. Chem. Soc. 28 (1906) 512; Chem. Zentralbl. 1906 I, 1852.

[3]) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches 1900, 2. Aufl., Bd. 1, S. 674 ff Leipzig bei Engelmann.

I Gallen von *Quercus*-Arten:

a) Asiatische Gallen.

1 Aleppogallen.

Sie bilden sich an jungen Zweigen der *Quercus infectoria* in Kleinasien infolge des Stichs der Weibchen einer Cynipsart.

Sie werden im August und September geerntet und stellen dann infolge ihres Chlorophyllgehaltes grüne Gebilde dar, die beim Liegen an der Luft dunkel werden. Die Gestalt ist kugelig oder birnförmig.

Die wichtigsten Handelsmarken sind:

α) Gallen aus Aleppo (Durchmesser etwa 2,5 cm, Farbe dunkelgrün bis schwärzlich).

β) Gallen von Mossul (denen von Aleppo ähnlich, Farbe etwas heller).

γ) Gallen von Smyrna (Durchmesser 3—5 cm, Farbe gelblich).

Die kleinasiatischen Galläpfel besitzen im Vergleich mit westasiatischen und europäischen Arten einen hohen Gehalt an Gerbsäure (bis 58 % und darüber). Zucker und andere Stoffe sind nur in geringer Menge vorhanden. Wiesner gibt für die durchschnittliche Zusammensetzung die folgenden Zahlen an:

Wassergehalt	12,05 %
Holzstoffartige Substanzen (in kochendem Wasser unlöslicher Rückstand)	19,20 „
Tannin	58,55 „
Anderweitige Bestandteile	10,20 „

Der Aschengehalt beträgt etwa 1,5 %. Die Asche besteht aus Kaliumsulfat und -chlorid, gallussaurem Kalium und Calcium, ferner aus Calciumoxalat und -phospat.

2. Bassorahgallen (Sodomsäpfel).

Ueber die Herkunft dieser Art sind die Meinungen noch geteilt. Die Gestalt ist die einer fast regelmäßigen Kugel von etwa 4 cm Durchmesser. Etwa in der Mitte der oberen Hälfte befinden sich sechs bis acht Vertiefungen, aus deren Mitten Höcker hervorwachsen. Der Gerbstoffgehalt wird bis zu etwa 27 % angegeben.

b) Europäische Gallen.

1. Moreagallen. Gerbstoffgehalt etwa 30 %.
2. Istrianer Gallen Gerbstoffgehalt bis über 40 %.
3. Kleine ungarische Gallen.
4. Deutsche (mitteleuropäische, österreichische, böhmische) Gallen. Gerbstoffgehalt nur etwa 15 %.
5. Große ungarische Gallen.
6. Knoppern. Gerbstoffgehalt bis 35 %.

II. Gallen von *Pistacia*-Arten:
   a) Judenschoten (Carobbe di Giudea),
   b) Bokharagallen (Gul-i-pista).
III. Gallen von *Rhus*-Arten:
   a) chinesische und japanische Gallen kommen als Zacken gallen und als Pflaumengallen in den Handel.

Als besonders gerbstoffreiche Rohstoffe besitzen sie für die Tinten herstellung die größte Bedeutung. Sie werden durch den Stich ge wisser Blattläuse erzeugt und vom Juli bis September geerntet. I Japan wird das gesammelte Material zunächst mit kochendem Wasse übergossen, um die noch in den Gallen befindlichen Insekten zu töten und dann einige Tage an der Luft getrocknet. Die chinesischen Galle sind im allgemeinen größer als die japanischen. Die Gestalt ist seh unregelmäßig. Der durchschnittliche Tanningehalt wird zu 54,5 bi 77 % angegeben.

   b) Kak da' singhigallen.
IV. Gallen von *Tamarix*-Arten

Außer den Gallen kommen noch die folgenden Pflanzen stoffe in Betracht, deren wäßrige Auszüge mit Eisensalzen farbig Verbindungen liefern. Die Zusammenstellung ist einer Arbeit vo Neumann und Schluttig[1]) entnommen.

Früchte.

I. Myrobalanen. Das unter diesem Namen aus Indien un Ceylon in den Handel gebrachte Gerbmaterial besteht au reifen, getrockneten Steinfrüchten der Baumart *Terminali Chebula Retzius*[2]). Sie sind länglich birnenförmig und kommen als kleine oder Madrasmyrobalanen (Länge 2,5—3 cm und als große oder Bombaymyrobalanen (Länge 4,5—5 cm auf den Markt. Der Gerbstoffgehalt wird im Mittel zu 32 bi 45 % angegeben. Nach Fridolin[3]) werden die hochmolekularen gerbenden Substanzen aus Myrobalanen durch verdünnte Schwefelsäure im wesentlichen in Gallussäure und Glukose gespalten, Ellagsäure[4]) tritt hierbei nur in geringer Mengen auf

[1]) Neumann u. Schluttig, Muspratts techn. Chem. 1900, 4. Aufl., Bd. 8 S. 1295 ff.

[2]) Wiesner, op. cit. 1903, Bd. 2, S. 857.

[3]) Fridolin, Dissert. Dorpat 1884; Wiesner, a. a. O. S. 861.

[4]) Vergl Abschnitt III, S. 38.

II. Valonea, Eckerdoppen, Wallonen. Der Gerbstoff besteht aus den Fruchtbechern gewisser *Eichenarten*[1] Der Gerbstoffgehalt ist verschieden, je nachdem die Becher selbst oder die davon isolierten Schuppen untersucht werden. Letztere enthalten bis zu 40 % Gerbstoff, etwa 10 % mehr als die entschuppten Becher. Mit Eisenchlorid gibt der Valoneagerbstoff grünlichblaue Färbung.

III. Dividivi. Früchte der *Caesalpinia coriaria Willd.*, die sich in Venezuela, Honduras und Mexiko finden. Die schnecken- oder S-förmigen eingerollten Hülsen sind 1,5—3 cm lang. Die Früchte werden in reifem Zustande gesammelt und verschickt. Der Gerbstoffgehalt beträgt 30—50 %, vornehmlich Ellagsäure neben Gallussäure.

IV. Algarobilla.

V. Bablah.

Blätter und Stengel.

I. Sumach.

II Gutta-Cambir oder gelbes Katechu.

III. Bärentraube (uvae ursi).

Hölzer

I. Eichenholz.

II. Kastanienholz.

III. Quebrachoholz.

IV. Acaciakatechu (Terra japonica).

V. Moringerbsäure aus Gelbholz (Maclurin).

VI. Fichtenholz.

Rinden und Schalen.

I. Eichenrinde.

II. Garouille (Kermeseiche).

III. Hemlockrinde.

IV. Mimosarinde (Akazienrinde).

V. Querzitronrinde

VI. Fichtenrinde.

VII. Tannenrinde.

VIII. Schlehenrinde (Schwarzdorn).

IX. Aleppokieferrinde.

X. Granatwurzelrinde.

[1]) Wiesner, a. a. O. S. 807.

XI. Granatäpfelschalen.
XII. Kastanienschalen.

Ausflüsse.
I. Austral- und Bengalkino aus Holz.
II. Malabarkino aus Rinde.

Die genannten Pflanzenstoffe unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Eisensalze darin, daß ein Teil *blauschwarz*, der andere *grün* gefärbte Eisenverbindungen liefert. Außerdem weisen sie erhebliche Unterschiede in ihrer chemischen Konstitution auf. Unter Berücksichtigung dieser beiden Beziehungen gelangen Neumann und Schluttig[1]) zu der folgenden Einteilung:

A. Nichtglykosidische Gerbstoffe.

1. *Pyrogallolderivate* (Gallussubstanzen), eisenbläuend:
   a) Gallusgerbsäuren, enthalten den Gallussäurerest[2]) und liefern keine Phlobaphene[3]),
   b) Eichengerbsäuren, enthalten den Gallussäurerest und liefern Phlobaphene,
   c) Gerbstoffe, besonders aus Früchten: Myrobalanen, Dividivi, Algarobilla, Valonea, enthalten den Ellagsäurerest[2]) und liefern Ellagengerbsäure.
2. *Protokatechu und Phloroglucinderivate*, eisengrünend:
   a) Katechu-, Kino-, Quebrachogerbsäure, enthalten den Protokatechusäurerest und liefern Phlobaphene.
   b) Phloroglucingerbstoffe, enthalten den Protokatechusäure- und Phloroglucinrest, liefern aber keine Phlobaphene.

B. Glykosidische Gerbstoffe.

1. *Pyrogallolderivate* (Gallussubstanzen), eisenbläuend: Granatgerbsäure.
2. *Protokatechu- und Phloroglucinderivate*, eisengrünend: Quebrachogerbsäure, Katechugerbsäure, Filix-, Hopfen-, Kastanienrinde-, Kaffee- und Chinagerbsäure.

Für die Bewertung der verschiedenen Gerbmaterialien zu Zwecken der Tintenerzeugung fehlte es bisher an brauchbaren Ver-

[1]) Neumann u. Schluttig, Muspratt a. a. O. S. 1297.
[2]) Vergl. Abschnitt III, S. 31.
[3]) Vergl. S. 38.

fahren. Die in der Gerberei übliche Arbeitsweise mit Hautpulver[1]) versagt hier, da gerade der für die Tinte wichtigste Bestandteil der Gerbstoffe, die Gallussäure, auf diese Weise nicht bestimmt werden kann. Dagegen bietet das im folgenden für die Analyse von Eisengallustinten beschriebene Verfahren der Ausschüttlung mit Essigsäureäthylester[2]) gute Anhaltspunkte für die Verwendbarkeit eines Gerbmaterials als Rohstoff der Tintenfabrikation, da gerade die Gerb- und Gallussäure, die besondere Bedeutung für den Wert einer Tinte besitzen, im Gegensatz zu vielen anderen Extraktivstoffen der Gerbmaterialien (zuckerartige Verbindungen u. s. w.) in Essigester löslich sind.

Es erscheint wünschenswert, die Anwendbarkeit des Essigesterverfahrens zur Beurteilung von Rohstoffen der Tintenerzeugung in planmäßigen Untersuchungen zu prüfen.

Neben der Gerb- und Gallussäure stellt das **Eisenvitriol** den wichtigsten Rohstoff in der Tintenindustrie dar.

Man stellt die Verbindung, die als $FeSO_4 + 7 H_2O$ mit Kristallwasser aus der Lösung sich abscheidet, im großen am besten durch Auflösen von altem Eisen in roher Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,150 bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung dar. Die Flüssigkeit bleibt dann längere Zeit mit überschüssigem Eisen in Berührung, wobei noch vorhandene freie Schwefelsäure abgebunden, etwa gebildetes Eisenoxydsalz reduziert und Verunreinigungen, wie Kupfer, abgeschieden werden. Man engt dann die Lösung bis zur geeigneten Konzentration ein, läßt den Bodensatz absitzen, zieht die klare Flüssigkeit ab und läßt das Salz kristallisieren.

Um den Eisenvitriol in ganz reinem Zustande zu erhalten, kann man ihn auch durch Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung unter Innehaltung geeigneter Konzentrationsverhältnisse unmittelbar ausscheiden und absaugen.

Auf andere Weise kann man die Verbindung durch Oxydation von Schwefeleisen an der Luft erhalten. Während gewisse Kiessorten (Wasser- oder Leberkies FeS) unmittelbar zur Sauerstoffaufnahme neigen, muß bei eigentlichem Schwefelkies FeS_2 erst durch geeignete vorherige Erhitzung bei Luftabschluß die Verwitterung eingeleitet werden.

[1]) Vergl. Procter-Paeßler, Gerbereichemische Untersuchungen, Berlin J. Springer 1901, S. 110.

[2]) Siehe Abschnitt IV, S. 65.

[3]) Muspratts techn Chem. 1889, 4 Aufl., Bd. 2, S. 1647.

Die häufigsten Verunreinigungen des Eisenvitriols, Eisenoxydsalz und Kupfersulfat, spielen für seine Verwendbarkeit zur Tintenfabrikation keine große Rolle[1]).

B. Zusammensetzung und Herstellung von Eisengallustinten.

Die Hauptbestandteile des „Tintenkörpers" bilden Gerbstoffauszug, Eisenvitriol und freie Säure.

Wie später noch näher auseinandergesetzt werden wird, kommen für die Tintenfabrikation von Gerbmaterialien ausschließlich die eisenbläuenden Pflanzenstoffe in Betracht. Weitaus die größte Bedeutung besitzen die Gallen. Während früher die Aleppogallen bevorzugt waren, da sie neben der Gerb- und Gallussäure merkliche Mengen gewisser schleimiger Extraktivstoffe besaßen, deren Gegenwart für die alten Suspensionstinten von Vorteil war, werden heute für gute Tinten fast ausschließlich chinesische Gallen verwendet. Diese besitzen nämlich solche schleimigen Stoffe, welche in modernen Eisengallustinten, die ja Lösungen sind, höchstens stören würden, in weit geringerem Maße. Zudem sind sie ergiebiger an Gerbsäure, deren Gehalt, wie erwähnt, bis zu etwa 77 % angegeben wird.

Da aber nicht nur Eisengallustinten im Handel sind, welche zur Klasse I nach den früher erwähnten *„Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung"* gehören (siehe S. 15), sondern auch solche mit geringerem Gehalt an Gerbsäure, denen im Publikum für gewöhnliche Zwecke wegen ihrer größeren Leichtflüssigkeit und des geringeren Säuregrades häufig der Vorzug gegeben wird, so finden außer den Gallen für diese letzteren Tinten auch andere Ersatzstoffe, besonders Myrobalanen und Dividivi häufige Verwendung.

Als Zusatz kommt ferner gelegentlich Blauholzauszug (Kampecheholz) in Betracht.

Die nicht unbeträchtlichen Mengen von Nichtgerbstoffen, welche bei Anwendung minderwertigerer Ausgangsmaterialien in der Tinte vorhanden sind, sind namentlich insofern schädlich, als sie im allgemeinen die Neigung der Tinte zur Zersetzung, besonders zum Schimmeln begünstigen. Um die Bildung von Schimmelpilzen zu ver-

[1]) Den Zwecken des vorliegenden Buches entsprechend wird hier auf die weiteren Zusatzstoffe wie Säure, Verdickungsmittel u. s. w. nicht näher eingegangen, während sie im späteren analytischen Teil gebührende Berücksichtigung finden.

hindern, ist man daher gezwungen, antiseptisch wirkende Stoffe hinzuzufügen. Unter diesen wird Karbolsäure wohl am häufigsten, daneben Salicylsäure, Benzoesäure oder Sublimat benutzt.

Nebenbei bemerkt sind die in einer Tinte etwa enthaltenen Mengen von Sublimat so klein, daß von Giftigkeit der Tinten keine Rede sein kann. In der Tat haben sich bisher wohl sämtliche Fälle von angeblicher Tintenvergiftung (unbeabsichtigte oder beabsichtigte) als Märchen erwiesen [1]).

Zur Erzeugung von vornherein sichtbarer Schriftzüge ist ferner der Zusatz von Farbstoffen (Anilinfarben) erforderlich, deren Färbung beim Nachdunkeln der Tinte auf dem Papier, also bei der Bildung des eigentlichen Tintenfarbstoffes überdeckt wird.

Schließlich seien noch Verdickungsmittel, wie Gummi arabicum, Zucker, Dextrin, Glycerin hervorgehoben, die zumal bei der Herstellung von Kopiertinten Verwendung finden. Hiermit sind die gebräuchlichsten Bestandteile der Tinte erschöpft.

Anhaltspunkte für die Zusammensetzung von Eisengallustinten des Handels können die folgenden Literaturangaben liefern.

Dieterich [2]) teilt folgende Vorschriften zur Bereitung von Tinten mit:

I. Galläpfeltintenkörper

160,0 chinesische Gallapfel

pulvert man gröblich, feuchtet das Pulver mit dem gleichen Gewicht Wasser an, so daß es sich feucht (nicht naß!) anfühlt, bringt es in ein entsprechend großes Gefäß und läßt dies unter täglichem Umrühren und Ersetzen des verdunsteten Wassers bei 20—25° C. 8—10 Tage oder so lange stehen, bis die Masse von Schimmelbildung vollständig durchsetzt ist.

Man bringt das so fermentierte Galläpfelpulver mit

800,0 Regenwasser,
20,0 Gallussäure,
100,0 kristallisiertem Eisenvitriol,
7,0 Schwefelsäure von 1,838 spez Gew.

in ein irdenes Kochgefäß, erhitzt zum Sieden und erhält 1/2 Stunde lang darin.

[1]) Vergl Beyer, Papierzeitung 32 (1907) 2407, 4317.
[2]) Dieterich, Neues pharmazeutisches Manual 1904, 9. Aufl., S. 616. J. Springer, Berlin.

Man seiht nun durch ein Tuch, kocht den Rückstand nochmals 1/4 Stunde mit

200,0 Regenwasser

und verfährt wie vorher, preßt aber den Rückstand aus.

Die vereinigten Seihflüssigkeiten läßt man 8 Tage kühl stehen und filtriert sie.

Das Filtrat bringt man mit gekochtem, aber kaltem Regenwasser, welches man zum Nachwaschen des Filters benützen kann, auf ein Volumen von 1 Liter.

Man füllt den nun fertigen Galläpfeltintenkörper in Flaschen, verkorkt diese und bewahrt sie an einem dunkeln und kühlen Ort auf.

II. Tannintintenkörper.

75,0 technisches Tannin,
25,0 Gallussäure

übergießt man mit

900,0 Regenwasser,

setzt

7,0 Schwefelsäure von 1,838 spez. Gew,
100,0 kristallisierten Eisenvitriol

zu, erhitzt in einem irdenen Kochgefäß zum Sieden, läßt 1/2 Stunde darin und stellt dann 2 Tage in einen kühlen Raum.

Man filtriert sodann unter Nachwaschen des Filters mit abgekochtem, wieder erkaltetem Regenwasser und bringt damit auf ein Volumen von 1 Liter.

Man bewahrt auch diesen Tintenkörper in verkorkten Flaschen in kühlem Raum auf.

Aus diesen beiden Tintenkörpern stellt man nach folgenden Vorschriften Galläpfel- oder Tannintinten her, je nach Verwendung des Gallapfel- oder Tannintintenkörpers.

Galluskopiertinte. Blau.

1000 ccm Tintenkörper I oder II,
25,0 g arabisches Gummi, Pulver M/8,
25,0 „ Glycerin,
2,0 „ Phenolblau, 3 F,
0,4 „ Ponceau RR,
0,4 „ Anilingrün D.

Man löst das Gummi in etwas Wasser, setzt es nebst Glycerin und den Farben dem Tintenkörper zu, erhitzt das Ganze zum Sieden,

erhält 15 Minuten darin und läßt dann erkalten. Man fügt schließlich nach dem Erkalten

1,0 g Karbolsaure

hinzu, bringt mit Wasser auf ein Volumen von 1 Liter und füllt nun die Tinte auf Standgefäße.

Zur Herstellung anders gefärbter Galluskopiertinten verwendet man unter Beibehaltung der übrigen Verhältnisse nachstehende Pigmente [1]):

Schwarz	2,0 g Phenolblau 3 F, 1,3 „ Ponceau RR, 1,3 „ Anilingrün D.	Violett	2,0 g Phenolblau 3 F, 2,0 „ Ponceau RR, 0,3 „ Anilingrün D.
Rot	4,0 g Ponceau RR, 0,6 „ Phenolblau 3 F, 0,3 „ Anilingrün D	Grün	4,0 g Anilingrün D, 1,0 „ Phenolblau 3 F, 0,3 „ Ponceau RR

Alizarintinte 7,0 g getrocknetes Indigokarmin.

Gallusdokumententinte.

400 ccm Tintenkörper I oder II,
600 „ Regenwasser,
15,0 g arabisches Gummi, Pulv M/8,
1,0 „ Karbolsäure.

Bereitung wie die Kopiertinte. Ausbeute 1 Liter.

Pigmente für 1 Liter:

Blau	3,6 g Phenolblau 3 F, 0,3 „ Ponceau RR, 0,3 „ Anilingrün D	Schwarz	1,8 g Phenolblau 3 F, 1,2 „ Ponceau RR, 1,2 „ Anilingrün D.
Violett	1,8 g Phenolblau 3 F, 1,8 „ Ponceau RR, 0,3 „ Anilingrün D	Grün	3,0 g Anilingrün D, 0,9 „ Phenolblau 3 F, 0,3 „ Ponceau RR.
Rot	3,6 g Ponceau RR, 0,6 „ Phenolblau 3 F, 0,3 „ Anilingrun D.		

Schluttig und Neumann empfehlen als „Normaltinte“ die folgende Mischung (vergl. S. 18), die

23,4 g Tannin,
7,7 „ Gallussäure (krist.),
30,0 „ Eisenvitriol,
10,0 „ Gummi arabicum,
2,5 „ HCl, entsprechend Salzsäure und
1,0 „ Karbolsäure

im Liter enthält.

[1]) Zu beziehen von Franz Schaal, Dresden.

Als vorläufige Farbstoffe werden folgende vorgeschlagen:

Blau = Bayrisch Blau DSF der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin,

Rot = Nacarat S derselben Fabrik,

Grün = Säuregrün VBSPo von K. Oehler in Offenbach,

Braun = Kastanienbraun derselben Fabrik.

Diese Farben werden zur Erzielung der folgenden Farbtöne in der folgenden Weise gemischt:

blau	grün	rot	schwarz
2,2 g	1,0 g	—	2,5 g Blau
—	2,5 „	—	0,5 „ Grün
—	—	2,5 g	— Rot
—	—	—	3,5 „ Braun

für je 1 Liter Tinte [1]).

In der Großindustrie stellt man sich entweder die Auszüge aus den angewendeten Gerbmaterialien selbst dar — jedoch ist diese Arbeitsweise für Tintenfabriken nur bei großem Verbrauch rentabel — oder man verwendet die im Handel vorrätigen fertigen Gerbstoffauszüge oder endlich man bezieht trockenes Tannin, das beliebig rein auf den Markt gebracht wird.

Die Vorbereitung der Galläpfel zur Tintenfabrikation geschieht zweckmäßig in folgender Weise:

Die trockenen Galläpfel werden in Mühlen zerkleinert. Das gepulverte Material wird sodann in geeigneten Extraktionsgefäßen mit einer Mischung von Alkohol und Aether erschöpfend ausgelaugt und die Lösung in einem Vakuumverdampfungsapparat eingedampft, wobei Alkohol und Aether wiedergewonnen werden.

Die Tintenmischung wird dann in großen verschließbaren Kesseln gekocht und muß endlich hiernach noch eine geraume Zeit lagern, um gehörig abzusetzen, bevor die fertige Tinte auf Flaschen gefüllt wird.

Erwähnt sei, daß nach der Angabe von Schluttig und Neumann [2]) vom Jahre 1890 allein die Firma Leonhardi in Dresden

[1]) Weitere Vorschriften siehe bei Lehner, Die Tintenfabrikation; Wien, Hartleben 1899, 5. Aufl.; ferner Andés, Schreib-, Kopier- und andere Tinten, ebenda 1906 Weitere Angaben finden sich u. a. bei Viedt, Dinglers polyt. Journ 216 (1875) 453, 532, 217 (1876) 73, 146; Buchheister, Vorschriftenbuch für Drogisten 1898, 3. Aufl., S. 286; Hell, Die pharmazeutische Nebenindustrie, S. 331. Schluttig u Neumann, Muspatts Techn. Chem. 1905, Bd. 8, S. 1333 ff.

[2]) Schluttig u. Neumann, „Die Eisengallustinten", S. 6.

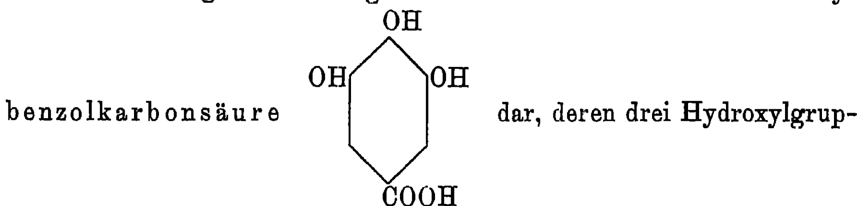
jährlich etwa eine halbe Million Kilo Tinte erzeugt, und daß ihr eine Reihe anderer deutscher Fabriken, in erster Linie Günther Wagner in Hannover und Eduard Beyer in Chemnitz ebenbürtig zur Seite stehen.

II. Chemie der Eisengallustinten.

A. Konstitution des Tannins.

Wie bereits im geschichtlichen Teile erwähnt, hat man bei Eisengallustinten zwischen dem vorläufigen Farbstoff, der annähernd ungefärbten Mischung von Eisenoxydulsalz und Gerb- und Gallussäurelösung, und endlich den Zusatzstoffen (antiseptische Mittel, Gummi arabicum u. s. w.) zu unterscheiden. Die wesentlichsten Bestandteile sind Eisen und Gerbsäure. Die Bildung des eigentlichen Tintenfarbstoffes, welcher den vorläufigen Farbstoff dann vollständig überdeckt, geht in und auf dem Papiere unter der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft vor sich. Was für eine Verbindung hierbei entsteht, ist noch immer nicht mit Sicherheit aufgeklart. Allerdings ist diese Tatsache nicht weiter überraschend, wenn man bedenkt, daß noch nicht einmal die Formel der Gerbsäure selbst feststeht.

Nach heutiger Auffassung stellt die Gallussäure eine Trioxybenzolkarbonsäure



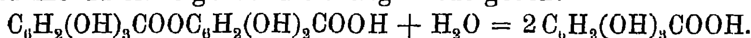
dar, deren drei Hydroxylgruppen benachbart sind, wie aus der Bildung des Pyrogallols durch Kohlensaureabspaltung aus der Gallussäure folgt.

Sie kristallisiert in weißen Kristallnadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten. Das Molekulargewicht der Verbindung wurde von Ssabanejew [1] zu 166 bestimmt. Von einigen Reaktionen der Säure ist im Abschnitte IV, S. 61 die Rede.

Die Gerbsäure oder das Tannin, der Hauptbestandteil des Galläpfelgerbstoffes, entspricht der Zusammensetzung nach einem Anhydrid der Gallussäure. Die Frage der Konstitution der Gerbsäure ist noch nicht mit Sicherheit klargestellt. Gewöhnlich faßt man sie

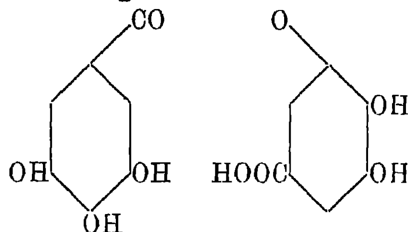
[1] Ssabanejew, Journ russ. phys. chem. Ges. 38 (1906) 141. Chem. Zentralbl. 1906 II, 116.

als Digallussäure auf und nimmt an, daß bei der Bildung der Gerbsäure eine Hydroxylgruppe eines Moleküls Gallussäure mit der Karboxylgruppe eines zweiten Moleküls Gallussäure unter Abspaltung von 1 Mol Wasser zusammengetreten ist. Der beim Kochen der wasserigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Schimmeln sich abspielende umgekehrte Vorgang[1]) der Wasseraufnahme von Gerbsäure unter Bildung von 2 Mol. Gallussäure läßt sich unter dieser Annahme durch folgende Gleichung wiedergeben:



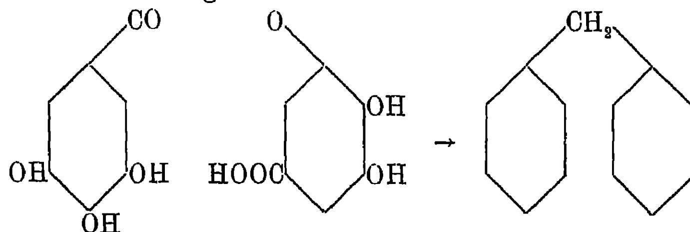
$$C_6H_2(OH)_3COOC_6H_2(OH)_2COOH + H_2O = 2\,C_6H_2(OH)_3COOH.$$

Für die Auffassung der Gerbsäure als Digallussäure schien ferner die Tatsache zu sprechen, daß es Schiff[2]) gelang, beim Erhitzen von Gallussäure mit Phosphoroxychlorid oder mit Arsensaure zu einem Kondensationsprodukt zu gelangen, das alle wesentlichen Reaktionen des Tannins zeigt und dem Schiff die Formel



beilegte.

Nierenstein[3]) beobachtete ferner, daß Gerbsäure bei der Reduktion mit Zinkstaub Diphenylmethan liefert. Letztere Reaktion stellt sich in der Formel folgendermaßen dar:



In neuerer Zeit ist man jedoch zu der Anschauung gelangt, daß das Tannin von viel verwickelterer Konstruktion ist, als man bisher

[1]) Scheele (1786); Wittstein, Jahresber. d. Chem. 1853, 435; Steer, Ebenda 1856, 482; Van Tieghem, Zeitschr. f. Chem. 1868, 222.

[2]) Schiff, Ann. Chem. 170 (1873) 49. Siehe auch Löwe, Journ. f. prakt. Chem. 102 (1867) 119; Hlasiwetz, Ebenda 105 (1868) 364; Schiff, Ber. d. chem. Ges. 4 (1871) 232.

[3]) Nierenstein, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 3641.

angenommen hatte. Die neuere Auffassung geht von der Beobachtung aus, daß die Gerbsäure optische Aktivität besitzt. Diese Tatsache, welche zuerst von van Tieghem[1]), später unabhängig von Flawitzky[2]) entdeckt, aber erst durch eine noch spätere, wiederum selbständige Beobachtung von Günther[3]) allgemeiner bekannt wurde, findet in der alten Schiffschen Formel der Digallussäure keine Erklärung, da hierin kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten ist.

Wie die Untersuchung verschiedener Handelspräparate ergab, war nun die spezifische Drehung des Tannins nicht konstant (Schiff)[4]). Es lag daher der Gedanke nahe, daß die Gerbsäure kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch sei. In der Tat gelang es Walden[5]), käufliche Tanninpräparate auf verschiedene Weisen (Dialyse, fraktionierte Fällung u. s. w.) in verschiedene Anteile zu zerlegen, deren Drehung wechselnde Werte zwischen $+21^0$ und $+75^0$ aufwies.

Die Beobachtungen Waldens fanden durch die Untersuchungen anderer Forscher volle Bestätigung. So zeigten Rosenheim und Schidrowitz[6]), daß aus verschiedenen Tanninsorten, deren spezifische Drehung von $+11$ bis $+74{,}2^0$ schwankte, stets eine Säure von $[\alpha]_D = +75^0$ gewonnen werden konnte. Kunz-Krause[7]) fand, daß eine 5 %ige wässerige Lösung von Gerbsäure nach 1 Stunde bei der Kapillaranalyse sich in zwei Schichten sonderte, was wieder auf nicht einheitliche Natur des Tannins hinwies. Aweng[8]) zerlegte ein käufliches Präparat durch fraktionierte Fällung mit Formaldehyd in mehrere Anteile von verschiedenen Eigenschaften.

Den exakten Nachweis, daß Tannin und das von Schiff hergestellte Digallussäureanhydrid voneinander verschieden wären, führte aber erst Walden[9]), indem er die physikalischen Eigenschaften von gereinigtem Tannin und synthetischer Digallussäure planmäßig miteinander verglich. Sowohl in der Leitfähigkeit, wie bei der Titration

[1]) van Tieghem, Arch. des scienc. nat. [5] 8 (1867) 210.
[2]) Flawitzky, Journ. d. russ physik.-chem. Ges. 22 (1890) 362.
[3]) Gunther, Ber. d. pharm Ges 1895, 179
[4]) Schiff, Chem.-Ztg. 19 (1895) 1680, 20 (1896) 865.
[5]) Walden, Ber. d. chem. Ges 30 (1897) 3151.
[6]) Rosenheim u. Schidrowitz, Journ. Chem. Soc. 73 (1898) 878, 885; Proc. Chem. Soc. London 15 (1899) 67.
[7]) Kunz-Krause, Schweiz. Wochenschr. Pharm. 36 (1898) 424; Pharm. Zentralh. 34 (1898) 443.
[8]) Aweng, Rev. intern. falsific. 11 (1898) 29; Chem. Zentralbl. 1898 I, 641.
[9]) Walden, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 3167.

und der Bestimmung der Lichtabsorption zeigten sich durchgreifende Unterschiede. In chemischer Beziehung war das Verhalten der alkoholischen Lösungen gegen Arsensäure auffallend, indem hierbei die Tanninlösung koaguliert wurde, während die Lösung der Schiffschen Digallussäure flüssig blieb.

Besonders bemerkenswert aber waren die Ergebnisse, die Walden bei der Molekulargewichtsbestimmung in Acetonlösung erhielt. Während nämlich die synthetische Digallussäure den normalen Wert 316 (theoretisch für die Formel $C_{14}H_{10}O_9$ 322) aufwies, wurden für gereinigtes Tannin, das von der Firma Merck bezogen war, 753—763, für solches von der Firma Schuchardt Werte zwischen 1350 und 1560 beobachtet. In Eisessiglösung war das Molekulargewicht der Digallussäure von Paternó[1]) zu 660 angegeben worden, während Ssabanejew[2]) die Zahl 1322 ermittelte.

Während ferner Vournasos[3]) bei der Untersuchung eines benzoylierten Tannins die der Digallussäure entsprechenden normalen Werte einfacher Molekulargröße fand, erhielt Lloyd[4]) in neuester Zeit bei der Untersuchung der acetylierten Gerbsäure für das Molekulargewicht Zahlen, welche dreimal so groß waren, als bei Annahme der Digallussäureformel zu erwarten war.

Aus all diesen Beobachtungen geht zur Genüge hervor, daß das Tannin sehr kompliziert zusammengesetzt sein muß.

Bei der Aufklärung der Konstitution der Verbindung mußte naturgemäß der optischen Aktivität des Körpers Rechnung getragen werden.

Mehrfach ist die Ansicht geäußert worden, daß das Tannin ein Glukosid sei und daß die optische Aktivität auf die Gegenwart von Glukose zurückzuführen sei. So stellte Pottevin[5]) bei der Hydrolyse von Tannin mittels eines Enzymes Tannase die Bildung von Gallussäure und Glukose, mittels verdünnter Säuren diejenige von Digallussäure und Glukose fest. Auch Utz[6]) beobachtete, daß beim Kochen von Tannin mit verdünnter Salzsäure Zucker abgespalten werde.

[1]) Paternó, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 458.

[2]) Ssabanejew, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 22 (1890) 104. Siehe auch Chem. Zentralbl. 1898 II, 946.

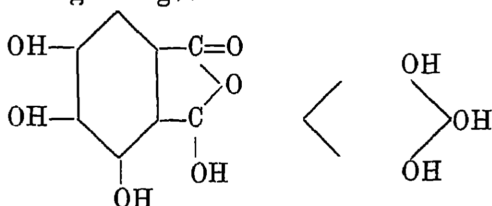
[3]) Vournasos, Journ. Pharm. Chim. [6] 16 (1902) 245.

[4]) Lloyd, Chem. News 97 (1908) 133. Vergl. auch Iljin, Chem.-Ztg. 32 (1908) 922.

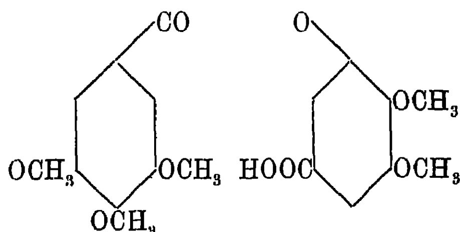
[5]) Pottevin, Compt. rend. 132 (1901) 704.

[6]) Utz, Chem.-Ztg. 29 (1905) 31.

Dagegen hat Decker[1]), um der optischen Aktivität des Tannins Rechnung zu tragen, die folgende vom Phtalsäureanhydrid abgeleitete Formel vorgeschlagen:



Gegen diese Formel erhob Nierenstein[2]) den Einwand, daß eine derartige dem Phtalsäureanhydrid entsprechende Atomgruppierung Farbstoffeigenschaften bedingen müßte, die der Gerbsäure fehlen. Auch gewisse Beobachtungen über das Beizvermögen des Tannins passen besser auf eine Formel, die sich von der alten Schiffschen Anhydridformel ableitet. Für letztere dürften außer den bereits früher erwähnten Gründen auch noch die folgenden sprechen: Bei der Methylierung des Tannins mittels Diazomethans fanden Herzig und Tscherne[3]) ein optisch aktives Methylotannin, welches bei der Spaltung mit Alkali nebeneinander Di- und Trimethylgallussäure lieferte, wie es nach der Formel



zu erwarten wäre. Auch gewisse Beobachtungen von Heinemann[4]) bei der Titration von Gerb- und Gallussäure mit Permanganat, ferner von Hinrichsen und Kedesdy[5]) bei der Titration mit Kupfersalzen führten zu Ergebnissen, die sich am besten mit der Anhydridformel vereinigen lassen.

[1]) Decker, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 2497 u. 3784

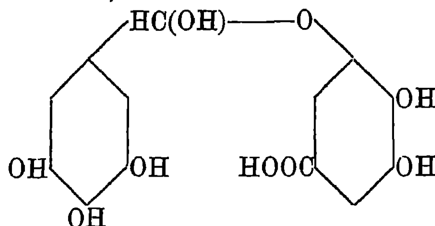
[2]) Nierenstein, Chem.-Ztg. 30 (1906) 1101. Siehe auch Glücksmann, Collegium 1907, 282 ff; Nierenstein, Chem.-Ztg. 31 (1907) 880; Ber d chem. Ges. 38 (1905) 3641, 40 (1907) 916, 41 (1908) 77, 3015.

[3]) Herzig u Tscherne, Ber d chem. Ges. 38 (1905) 989. Siehe auch Rosenheim, Proc Chem. Soc. 21 (1905) 157.

[4]) Heinemann, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 245.

[5]) Hinrichsen u. Kedesdy, Mitteil. d. Kgl Materialprüfungsamtes Groß-Lichterfelde 25 (1907) 43; siehe auch S. 82.

In jüngster Zeit ist es Nierenstein[1]) bei der Acetylierung der Gerbsäure gelungen, zwei verschiedene Pentaacetylverbindungen zu isolieren, als deren Stammsubstanzen er einerseits das Tannin (Anhydridformel von Schiff) und anderseits Leukotannin der Formel



annimmt. Letztere Verbindung besitzt in der CH(OH)-Gruppe ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die Annahme, daß in dem Handelstannin ein Gemisch oder vielleicht auch eine durch Wasseraustritt entstandene Verbindung beider Substanzen vorliegt, würde also ebensowohl der optischen Aktivität wie auch den übrigen Eigenschaften der Gallusgerbsäure Rechnung tragen.

Einen entscheidenden Beitrag zur Frage der Konstitution des Tannins hat neuerdings Feist[2]) geliefert. Auf Grund der beim Studium von Alkaloiden gemachten Erfahrung, daß natürliche Pflanzenstoffe bereits bei der Berührung mit Wasser häufig Spaltungen erleiden und die Verunreinigung durch Spaltungsprodukte die Kristallisation des ursprünglichen Stoffes verhindert, schloß Feist, daß in dem amorphen Handelstannin, bei dessen Herstellung ja stets Wasser auf das Produkt hatte einwirken können — Tannin wird meist der ätherischen Lösung im Verlaufe der Reindarstellung durch Wasser entzogen —, ein solches verunreinigtes Präparat vorliege und daß es gelingen müßte, durch vollständigen Ausschluß von Wasser zu einer „reinen" kristallisierbaren Verbindung zu gelangen. Er behandelte daher türkische Galläpfel im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Chloroform, Benzol und wasserfreiem Aether und fand in der ätherischen Lösung einen gelblichen Körper, der sich aus Aceton und Chloroform umkristallisieren ließ.

Die so erhaltene Verbindung erwies sich als optisch aktiv und besaß in 5%iger Acetonlösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +10{,}6^0$. Der Schmelzpunkt lag bei 233°. In ihren Reaktionen ähnelte die

[1]) Nierenstein, Ber. d. chem Ges. **41** (1908) 77.

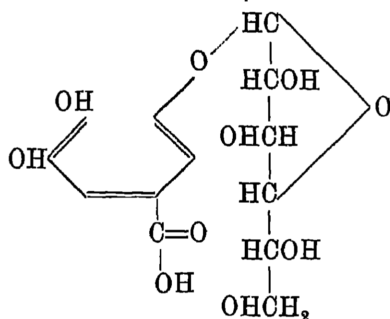
[2]) Feist, Vortrag, gehalten am Naturforschertag in Köln 1908. Vergl. Autoref. Chem.-Ztg. 32 (1908) 918.

Substanz in hohem Grade dem Tannin, nur gab sie im Gegensatz zu letzterem keine Fällung mit Eiweiß und Chinin.

Eine Molekulargewichtsbestimmung lieferte den Wert 315, der also auf die Schiffsche Formel einer Digallussäure (theoretischer Wert 322) hinzudeuten schien. Zu einem ganz anderen Ergebnis führte jedoch die Hydrolyse, bei welcher nur etwa 50 % Gallussäure, außerdem ein süßer Sirup entstand, der später kristallisierte und sich als Glukose erwies.

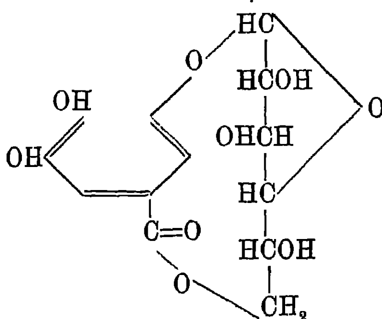
Feist nimmt daher in der ursprünglichen kristallisierenden Verbindung eine Glykogallussäure an, der wahrscheinlich eine der beiden folgenden Formeln zukommt:

Säureform I:



Mol.-Gew. 322, entsprechend der Formel $C_{18}H_{16}O_{10}$.

Laktonform II:



Mol.-Gew 314, entsprechend der Formel $C_{18}H_{14}O_{9}$.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung passen besser auf die Formel des Laktons.

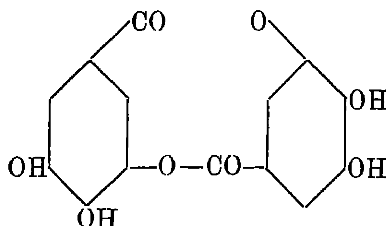
Feist ging nunmehr dazu über, das reine Tannin selbst aus türkischen Galläpfeln durch Ausziehen mit Aceton zu gewinnen. Die Einheitlichkeit der erhaltenen Verbindung, die in allen Stücken dem Handelstannin entsprach, konnte dadurch erwiesen werden, daß bei der Kapillaranalyse nur eine Schicht erhalten wurde. Die spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D = +28,6^0$ in 5%iger Acetonlösung, das Molekulargewicht ergab sich zu 615. Das so gewonnene Tannin gab bei der Hydrolyse etwas Glukose neben viel Gallussäure.

Unter Berücksichtigung des Molekulargewichtes und der bei der Hydrolyse beobachteten Erscheinungen faßt Feist die Substanz als Glykogallussäure auf, die noch zwei weitere Moleküle Gallussäure in esterartiger Bindung enthält.

Durch eine derartige Formel finden also sowohl die optische Aktivität wie die Reaktionen der Gerbsäure befriedigende Erklärung.

In naher Beziehung zur Gerbsäure steht die Ellagsäure, der

Hauptbestandteil des Gerbstoffes von Myrobalanen und Dividivi. Sie bildet schwefelgelbe Kristalle, die in heißem Alkohol mit gelber Farbe löslich sind und sich beim Erkalten wieder abscheiden. Nach den Untersuchungen Graebes[1]) besitzt die folgende Formel der Ellagsäure die größte Wahrscheinlichkeit:



Sie unterscheidet sich mithin von der Digallussäureformel des Tannins durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen und einem Molekül Wasser. In festem Zustand gibt die Säure mit Eisenchlorid zunächst eine grüne Färbung, die später schwarz wird.

Unter Phlobaphenen endlich versteht man rot gefärbte schwer lösliche Substanzen, welche Anhydride verschiedener Gerbstoffe darstellen. Sie scheinen umso schwerer löslich zu sein, je weiter der Dehydratationsvorgang fortgeschritten ist. Sie lösen sich in alkalisch reagierenden Flüssigkeiten und geben die Reaktionen der Gerbsäuren.

B. Mengenverhältnis zwischen Eisen und Tannin in der Tinte.

Von größerer praktischer Bedeutung als die Frage der Konstitution des Tannins und der verwandten Verbindungen ist für die Chemie der Eisengallustinten die Aufgabe, die prozentische Zusammensetzung der Eisenverbindung, welche auf dem Papiere den eigentlichen Tintenfarbstoff bildet, zu ermitteln. Denn von der Kenntnis des Verhältnisses zwischen Eisen und Gerbsäure hängt die richtige Mischung der Tintenbestandteile in hohem Maße ab. Es ist ja zu erwarten, daß eine Tinte umso ergiebiger, also auch umso rentabler hergestellt werden kann, je näher ihre Zusammensetzung dem theoretischen Werte des gerbsauren Eisens entspricht. In der Tat sind schon zahlreiche Versuche zur Aufklärung dieser Frage angestellt worden.

Von vornherein liegt die Annahme am nächsten, daß bei der Oxydation der Tinte an der Luft gerbsaures Eisenoxyd sich bildet,

[1]) Graebe, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 212

dem nach heutiger Schreibweise die Formel $Fe\langle{}^{C_{14}H_8O_9}_{C_{14}H_9O_9}$ zukommen würde [1]). Eine solche Formel würde einen Gehalt von 8 % Eisen erfordern, während Pelouze [2]) durch unmittelbare Einwirkung von Ferrisulfat auf Tanninlösung ein Ferritannat mit 8,4 % Eisen erhielt. Dieses Verfahren ist aber, wie bereits Schluttig und Neumann [3]) ausführen, nicht einwandfrei, da durch das Eisenoxydsalz stets teilweise Oxydation der Gerbsäure zu unbekannten Verbindungen eintritt.

In der Folgezeit gab sodann Wittstein [4]) mehrere Analysen von derartigen Körpern, die unter verschiedenen Verhältnissen dargestellt waren. Auf Grund dieser Zahlen berechnete dann Schiff [5]) Formeln für die erhaltenen Salze, ließ es aber selbst noch dahingestellt, „ob die als gelatinöse Niederschläge erhaltenen Eisensalze sämtlich wohl charakterisierten Verbindungen entsprechen, oder ob nicht in einzelnen Fällen gemengte Substanzen vorgelegen haben, denn Wittstein hat zum Teil selbst einen geringen Gehalt an Eisenoxydulsalz konstatiert" [6]).

Neuerdings haben Schluttig und Neumann [7]) zu dem gleichen Zweck Versuche derart angestellt, daß sie Gemische von Gerbsäure- und Eisenvitriollösungen in dem den *„Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung"* entsprechenden Verhältnisse darstellten und in flacher Schicht der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft an säure- und staubfreiem Orte überließen. Zur Anwendung gelangten 30 g reine Gerbsäure (= 35,3 g Tannin Ph. G. v. Schering von 85 % Gehalt) und 20 g Eisenvitriol. Die Lösungen der beiden Verbindungen in destilliertem Wasser wurden zusammengegossen und auf 1 Liter aufgefüllt. Beim Stehen dieser Lösung in flachen Schalen schieden sich nach einiger Zeit Niederschläge ab, die analysiert wurden. Der durchschnittliche Eisengehalt der bei 100° getrockneten Probe betrug 6,35 %, in lufttrockenem Zustand 4,80 %.

Bei der Verbrennung des lufttrockenen Salzes wurden

1) Vergl. Beilsteins Handb. d. organ. Chem. II, S. 1221, 2. Aufl.; ferner Muspratts techn. Chem. 1905, 4. Aufl., Bd. 8, S. 1308. Daselbst ausführliche Angaben über die ältere Literatur.

2) Pelouze, Journ. f. prakt. Chem. 2 (1834) 301.

3) Schluttig u. Neumann, Eisengallustinten, S. 45

4) Siehe Muspratts Techn. Chem. Bd. 8, S. 1312.

5) Schiff, Ann. Chem. 175 (1875) 165.

6) Vergl. Schluttig u. Neumann, Eisengallustinten, S. 44.

7) Schluttig u. Neumann, Eisengallustinten, S. 46.

schließlich Zahlen gefunden, aus denen sich das Verhältnis 1 Eisenvitriol : 2,88 Tannin berechnete.

Schluttig und Neumann legen übrigens dieser Berechnung selbst nicht allzugroßen Wert bei, da ja außer der Gerbsäure auch die Gallussäure und etwaige andere Stoffe auf die Salzbildung von Einfluß sind und die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile infolgedessen je nach der Zusammensetzung der Tinte geandert werden.

C. Beziehungen zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und ihrer Fähigkeit, farbige Eisenverbindungen zu liefern.

Von ebenso großem praktischem Interesse ist weiterhin die Frage, welche Stoffe denn überhaupt im stande sind, mit Eisensalzen farbige Verbindungen zu liefern, welche gegebenen Falls zu Schreibflüssigkeiten Verwendung finden könnten.

Die erste diesbezügliche Beobachtung rührt von Hugo Schiff[1]) her, welcher im Jahre 1871 fand, daß die Voraussetzung für das Auftreten von Färbungen mit Eisenoxydsalzen in dem Vorhandensein freier Phenolhydroxylgruppen liege, nachdem bereits im Jahre 1834 Runge[2]) die Violettfärbung von Phenol auf Zusatz von Eisenchlorid beschrieben hatte.

Schiff äußert sich in der erwähnten Abhandlung wie folgt:

„Die Reaktion, welche ich im nachfolgenden zur Diagnose von Phenolhydroxylen in aromatischen, stickstofflosen Verbindungen vorschlage, ist im Grunde nicht neu; sie ist im Gegenteil eine der ältesten, die Reaktion der Gallustinktur auf Eisensalze, die Reaktion, welcher wir lange Zeit hindurch unsere Schreibtinte verdankten.

1. Die sich mit Eisenchlorid färbenden aromatischen, stickstofflosen Verbindungen enthalten nach unseren heutigen Formeln freie Phenolhydroxyle.

2. Die Reaktion verschwindet, sobald der Wasserstoff der Hydroxyle durch andere Gruppen ersetzt wird.

3. Nitroderivate zeigen die Reaktion entweder gar nicht oder in vermindertem Grade.

4. Die Intensität der Färbung scheint mit der Anzahl freier Phenolhydroxyle in Zusammenhang zu stehen.

Die vorstehend genannten violett färbenden Körper enthalten nur ein Hydroxyl, während die tief blauviolett und fast schwarz färbenden Körper mehrere Hydroxyle enthalten. Auch bei den grün färbenden scheint ähnliches der Fall zu sein.

[1]) Hugo Schiff, Ann. Chem. 159 (1871) 164

[2]) Vergl. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 2065 Siehe ferner Sarauw, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 46; Hesse, Ann. Chem. 182 (1876) 161.

Im allgemeinen ist bei Anstellung der Eisenreaktion zu beachten, daß sie besser mit verdünnten Lösungen von Substanz und Eisenchlorid beobachtet wird. Die Lösungen dürfen nicht zu sauer und in jedem Falle nicht alkalisch sein. Alkoholische Lösungen geben öfters die Reaktion nicht, wo sie mit wässerigen Lösungen eintritt, man wird also die Substanz, wenn möglich, in verdünnter wässeriger Lösung anwenden."

Planmäßige Untersuchungen über die Beziehungen, welche zwischen Konstitution und der Fähigkeit, farbige Eisenverbindungen zu liefern, bestehen, wurden von Schluttig und Neumann[1]) angestellt und in ihrem Buche „Die Eisengallustinten" eingehend beschrieben.

Da es für den vorliegenden Fall vor allem darauf ankam, daß die etwaigen Färbungen mit Eisensalzen auch im stande sein mußten, brauchbare Tinten, d. h. schwarze, dauerhafte Schriftzüge zu liefern, wurden die Versuche in der folgenden Weise angestellt:

„Der zu prüfende phenolartige Körper wurde mit Eisenvitriol zusammen in Wasser gelöst. War der Körper in kaltem Wasser zu schwer löslich, so kam eine wässerig-alkoholische Lösung — ein anfänglicher Zusatz von Alkohol schadet nichts, da derselbe bei Ausführung der Prüfung wieder verdunstet —, eventuell auch noch erwärmt, zur Anwendung. Zu 100 g einer solchen Lösung wurden in jedem Falle 2 g Eisenvitriol genommen. Um gleichzeitig den Einfluß der Konzentration der Lösung zu studieren, bereiteten wir uns für jedes Phenol 5 Lösungen, welche je 1, 2, 3, 4 und 5 g des betreffenden Phenols in 100 g Lösung enthielten. Von einer solchen Flüssigkeit pipettierten wir mittels eines mit Marke versehenen Glasröhrchens eine bestimmte Quantität heraus und ließen dieselbe auf einem unter 45° geneigten, aufgespannten Stück besten Schreibpapieres (Papier Klasse I, Festigkeitsklasse I, Stoffklasse I, entsprechend den preußischen Grundsätzen für amtliche Papierprüfung) herunterlaufen. Es entstand dabei ein langer, 3—6 mm breiter Streifen, auf welchem sich beim Trocknen die Oxydation des Eisenvitrioles zu Oxydsalz vollzog und damit eventuell die Färbung eintrat."

Für dieses Verfahren waren folgende Gründe maßgebend[2]):

„1. Um die charakteristische Färbung hervorrufen zu können, muß man bei vielen Phenolen einen Ueberschuß von Eisenoxydsalz vermeiden, bei einigen gelingt die Reaktion am besten mittels oxydhaltiger Oxydulsalzlösung. Da es nun darauf ankam, die charakteristische Färbung bei ihrem Eintreten wenn möglich auf dem Papiere

[1]) Schluttig u. Neumann, Die Eisengallustinten 1890, S. 21.

[2]) Daselbst S. 22.

zu fixieren, so war es am vorteilhaftesten, wenn man den Uebergang des Eisenoxydulsalzes in Oxydsalz auf dem Papiere beobachten konnte.

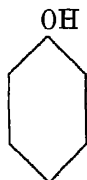
2. Bei einer anderen Reihe von Phenolen tritt die charakteristische Färbung erst ein, nachdem man eine Spur einer alkalisch reagierenden Flussigkeit, wie Sodalösung, Ammoniak zugesetzt hat. Dies deutet darauf hin, daß das Eisenoxydsalz in solchen Fällen am besten schwach basisch angewendet wird. Und ein solches basisches Eisenoxydsalz bildet sich auch bei Oxydationen des Eisenvitrioles an der Luft.

3. Das Verhalten der Phenole wird hierbei unter denselben Bedingungen beobachtet, wie dasjenige des als Prototyp geltenden Tannins in den Eisengallustinten beim Nachdunkeln der Schriftzüge auf dem Papier.

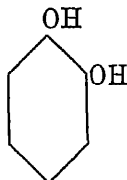
4 Den Gehalt von 2 % Eisenvitriol haben wir gewählt, da in den ‚*Grundsätzen für amtliche Tintenprufung*' als Mindestgehalt für eine Tinte der Klasse I 4 g pro Liter metallisches Eisen, das ist ca. 2 % Eisenvitriol festgesetzt wird. Der von denselben Grundsätzen angenommene Gehalt von 30 g pro Liter an Gerb- und Gallussäure liegt in der Mitte der von uns gewählten 1—5 % des fraglichen Phenols."

In den Kreis der Untersuchungen wurden folgende Phenole respektive deren Derivate gezogen:

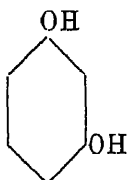
1. Phenol.



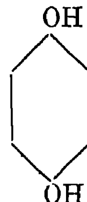
2. Brenzkatechin.



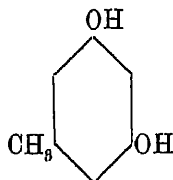
3. Resorcin.



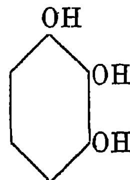
4. Hydrochinon.



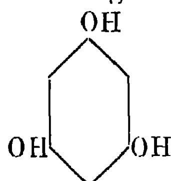
5. Orcin.



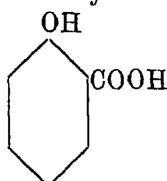
6. Pyrogallol.



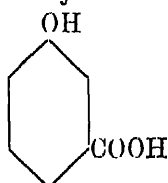
7. Phloroglucin.



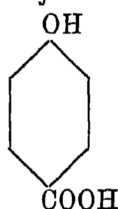
8. Salicylsäure.



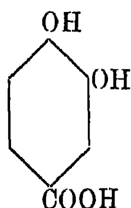
9 Metaoxybenzoesäure.



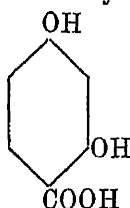
10. Paraoxybenzoesäure.



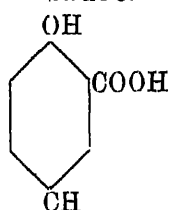
11. Protokatechusäure



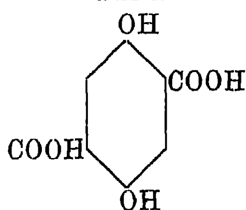
12. β-Resorcylsäure



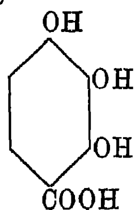
13. Hydrochinonkarbonsäure.



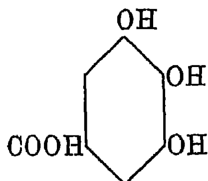
14. Hydrochinondikarbonsäure.



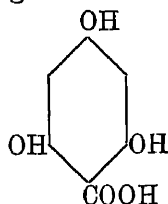
5. Pyrogallolkarbonsäure.



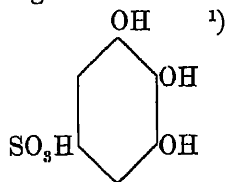
16. Gallussäure.



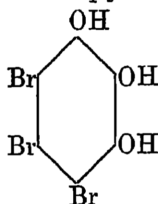
17. Ploroglucinkarbonsäure.



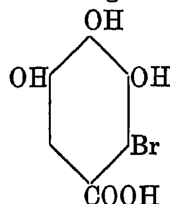
18. Pyrogallolsulfonsäure.[1]



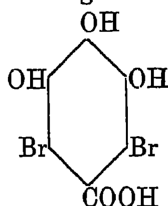
19. Tribrompyrogallol.



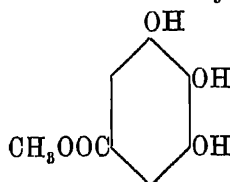
20. Monobromgallussäure.



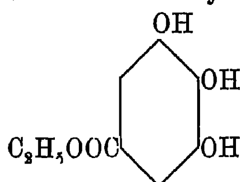
21. Dibromgallussäure.



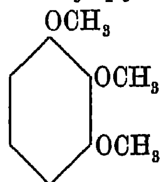
22 Gallussäuremethylester.



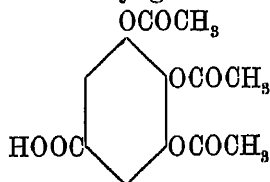
23. Gallussäureäthylester.



24. Trimethylpyrogallol.



25 Triacetylgallussäure.



26. Tannin.
27. Pentaacetyltannin.
28. Hämatoxylin.

[1]) Stellung der Sulfogruppe ist unbestimmt.

Beim Versetzen der Lösungen dieser Körper mit Eisenvitriol traten die folgenden Färbungen auf:

Verbindung:	Färbung:
Triacetylgallussäure, Trimethylpyrogallol, Pentaacetyltannin	*nicht gefärbt*
Phenol, Resorcin, Phloroglucin, Orcin	*ganz schwach violett*
Hydrochinon	*schwach gelblich*
Brenzkatechin, Protokatechusäure	*grün*
Gallussäure, Pyrogallolkarbonsäure, Tannin, Gallussäuremethylester, Gallussäureäthylester, Pyrogallolsulfonsaures Kalium, Hämatoxylin	*dunkelviolett in verschiedener Intensität*
Monobromgallussäure, Dibromgallussäure, Tribrompyrogallol	*dunkelblau*
Metaoxybenzoesäure	*schwach rötlich gelb*
Paraoxybenzoesäure	*gelb*
Salicylsäure, β-Resorcylsäure, Phloroglucinkarbonsäure	*violettrot*
Hydrochinonkarbonsäure, Hydrochinondikarbonsäure	*hellblau.*

Die nach dem Eintrocknen der Lösungen auf dem Papier zurückbleibenden Streifen besaßen nur zum geringen Teil beständige Färbungen. Unter Berücksichtigung der Konstitution der angewendeten

Verbindungen ließen sich die Ergebnisse dieser Streifenversuche in folgender Weise zusammenfassen[1]):

„Stickstofffreie, phenolartige Körper liefern mit Eisensalzen auf Papier fixierbare, kräftige Färbungen, wenn sie entweder zwei freie Hydroxylgruppen in Orthostellung oder eine freie Hydroxyl- und eine Karboxylgruppe ebenfalls in Orthostellung zu einander enthalten."

Im einzelnen ziehen ferner Schluttig und Neumann aus ihren Färbeversuchen noch folgende Schlüsse[2]):

„1. Daß die Fähigkeit eines Phenols, mit Eisensalzen beständige und fixierbare Färbungen zu liefern, wieder vernichtet wird, wenn der Wasserstoff des Hydroxyls durch Radikale ersetzt wird, zeigen die Beispiele des Trimethylpyrogallols, der Triacetylgallussäure und des Pentaacetyltannins.

2. Die färbenden Eigenschaften des Tribrompyrogallols, der Mono- und Dibromgallussäure lehren, daß die noch substituierbaren Wasserstoffe des Benzolkernes an der Reaktion nicht teilnehmen, da diese auch dann noch eintritt, wenn jene ganz oder teilweise durch andere Elemente substituiert sind.

3. Hingegen übt eine solche Substitution auf die Nuance der Färbung einen bedeutenden Einfluß aus. So färbt Pyrogallol mit fast schwarzer Farbe mit einem Stich ins Braune, Tribrompyrogallol aber mit blauer, sodann Gallussäure mit blauschwarzer, Monobromgallussäure aber mit schwarzblauer und Dibromgallussäure mit blauer Farbe an.

4. Von Einfluß auf die Nuance ist auch die Stellung der Substituenten. die durch Pyrogallolkarbonsäure hervorgerufene Farbung ist rein schwarz, während diejenige der mit ihr isomeren Gallussäure mehr blauschwarz ist. Der Grund hierzu liegt darin, daß bei der ersteren nicht nur die benachbarte Stellung der drei Phenolhydroxyle, sondern auch die Orthostellung des Karboxyls zu dem einen Hydroxyl in Frage kommt, beide Faktoren also gleichzeitig wirken, indes bei der Gallussäure das Karboxyl unbeteiligt ist, da es sich zu den Hydroxylen in Meta- resp. Parastellung befindet.

5. Daß durch den Eintritt saurer Atomkomplexe die Intensität der Färbung stark herabgedrückt wird, sehen wir am pyrogallolsulfonsauren Kalium, welches bedeutend schwächer anfärbt als Pyrogallol selbst.

6. Weiter lehrt das Verhalten des Gallussäuremethyl- und -äthylesters, daß das Karboxyl in der Gallussäure tatsächlich nicht tinktogen wirkt, da diese Ester beinahe noch intensiver anfärben, als die Gallussäure selbst.

Es bleibt demnach für die tinktogene Atomgruppierung der Gallussaure (und damit auch des Tannins) nur die Orthostellung der drei Phenolhydroxyle übrig.

Daß Hämatoxylin kräftig auf Eisensalze anfärbt, kann nicht wundernehmen, da es längst als Derivat des Pyrogallols anerkannt ist.

[1]) Schluttig u. Neumann, Eisengallustinten, S. 25.

[2]) Daselbst S. 28.

Sehr bemerkenswert ist indessen der Umstand, daß die durch Tannin hervorgerufene Färbung von sehr geringer Intensität ist Sie ist die schwächste aller Substanzen der ersten Gruppe "

Schluttig und Neumann[1]) untersuchten ferner die Beständigkeit der Farbstreifen gegen Wasser und Licht. Hierbei stellte sich heraus, daß die meisten der erhaltenen Färbungen bereits durch Wasser nach kurzer Zeit (24—48 Stunden) so gut wie vollkommen auswaschbar waren, während nur die mit Pyrogallol und seinen Derivaten erzeugten Färbungen beständig waren. Dasselbe Ergebnis wurde auch in Bezug auf die Einwirkung des Lichtes beobachtet.

Aus alledem folgt, daß die Eigenschaft, mit Eisensalzen Schreibtinten von urkundlichem Werte liefern zu können, durch die Anwesenheit dreier benachbarter Hydroxylgruppen bedingt ist.

Ferner seien noch einige Versuche erwähnt, die Schluttig und Neumann[2]) mit verschiedenen Gerbstoffauszügen angestellt haben. Um festzustellen, ob tatsächlich, wie es in den *„Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung"* angenommen wird, ausschließlich Galläpfelauszug für die Herstellung von Urkundentinten in Betracht käme, untersuchten Schluttig und Neumann die mit den folgenden Gerbstoffauszügen in gleicher Weise wie vorher erzeugten Farbstreifen auf ihre Beständigkeit:

Gerbstoff:	Färbung:
Chinesische Galläpfel Gallus Aleppo Sumach Dividivi Myrobalanen Eichenholz Knoppern Valonea Kastanienholz Algarobilla	*blauschwarz in verschiedener Intensität*
Fichtenholz Kino	*graugelb*

[1]) Schluttig u. Neumann, Eisengallustinten, S. 30.
[2]) Daselbst S. 34.

Gerbstoff:	Färbung:
Quebracho, Hemlock, Katechu, Gelbholz, Querzitron	graugelb
Rotholz	schwärzlichrot
Kampecheholz	schwarz
des Tannins und Hämatoxylins, sowie der sogen. „Normaltinte“	violettschwarz

Die Angaben der Farben beziehen sich auf die Gemische 1%iger Lösungen mit Eisenvitriol. Nach sechsmonatlicher Belichtung waren die mit Fichtenholz, Katechu, Quebracho, Kino und Hemlock erhaltenen Streifen völlig ausgebleicht. Diese Gerbstoffe (die eisengrünenden) sind demnach jedenfalls zur Tintenfabrikation durchaus ungeeignet. Etwas besser, aber auch noch verhältnismäßig schwach hatten sich die mit Kastanienholz, Eichenholz, Gelbholz, Rotholz und Querzitron erzeugten Färbungen gehalten Dagegen waren die übrigen Streifen dunkel geblieben, und zwar stieg die Lichtbeständigkeit in folgender Reihenfolge:

Algarobilla, Dividivi, Myrobalanen, Valonea, Knoppern, Sumach, Gallus Aleppo und Chinesische Galläpfel.

Von diesen stimmten Dividivi, Myrobalanen und Valonea annähernd miteinander überein, und ein gleichzeitig geprüfter Streifen **reiner Tanninfärbung** wies ebenfalls etwa die gleiche Lichtbeständigkeit auf. Als allerbestes Material erwies sich jedoch das Hämatoxylin, welches die dunkelste Färbung von allen untersuchten Auszügen zeigte.

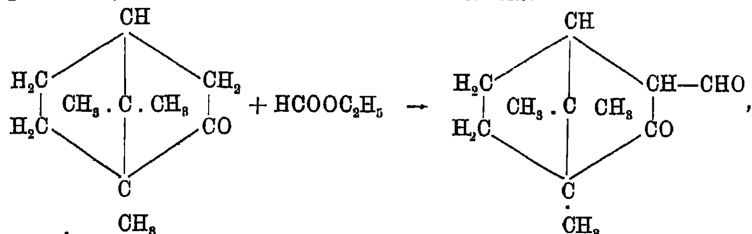
D. Konstitution der farbigen Eisenverbindungen.

Die Beobachtungen **Schiffs** sowie **Schluttigs** und **Neumanns** über das Auftreten von Färbungen bei der Einwirkung von Eisen-

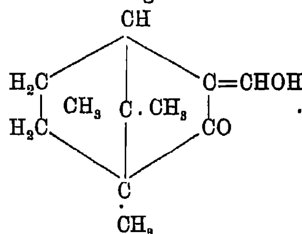
chlorid auf Phenole finden ihre Erklärung am einfachsten in der Annahme, daß in diesen Fällen unmittelbar die Eisensalze der Phenole durch Austausch des Hydroxylwasserstoffatomes gegen Eisen entstehen.

Diese Auffassung wurde zuerst von Claisen [1]) gelegentlich seiner Studien in der Oxymethylenreihe ausgesprochen.

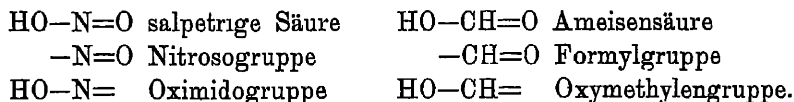
Wie aus diesen Untersuchungen hervorgeht, tritt bei der Einwirkung von Ameisensäureester auf Ketone, z. B. Kampfer (unter Benutzung der Bredtschen Kampferformel), nicht die zu erwartende Reaktion ein:



wonach also ein „Formylkampfer" oder Kampferaldehyd sich bilden würde, vielmehr entsteht die tautomere Verbindung der Formel



Für die Gruppe =CH(OH) schlägt Claisen den Namen Oxymethylengruppe vor, da sie sich zu der von der Ameisensäure abgeleiteten Formylgruppe ebenso verhält wie die Oximidogruppe zu der von der salpetrigen Säure abgeleiteten Nitrosogruppe:



HO—N=O	salpetrige Säure	HO—CH=O	Ameisensäure
—N=O	Nitrosogruppe	—CH=O	Formylgruppe
HO—N=	Oximidogruppe	HO—CH=	Oxymethylengruppe.

Diese Oxymethylenkörper nun sind dadurch charakterisiert, daß sie mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung rote bis violette Lösungen geben. Claisen konnte aber ferner zeigen, daß beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Oxymethylenverbindung mit einer möglichst konzentrierten wässerigen Lösung von Ferriacetat (d. h. einer Mischung von Eisenchlorid mit Kaliumacetat) das neutrale Ferrisalz in festem Zustande gewonnen werden kann [2]).

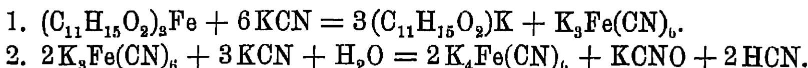
Auf diese Weise wurde z. B. die Ferriverbindung des Oxymethylenkampfers als wasserunlösliches, in organischen Flüssigkeiten, wie Alkohol, Benzol und Chloro-

[1]) Claisen, Ann. Chem. 281 (1894) 306, 314.

[2]) Claisen, Ann. Chem. 281 (1894) 340.

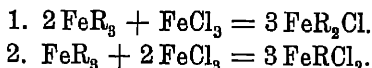
form lösliches schwarzviolettes Salz dargestellt. Es erwies sich gegen Essigsäure selbst beim Kochen beständig, wurde dagegen durch Alkalien unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zersetzt

Von seinen sonstigen Reaktionen sei noch die Umsetzung mit Cyankalium erwähnt, wobei primär Bildung von Ferricyankalium stattfindet, das in zweiter Linie durch das überschüssige Cyankalium zu Ferrocyankalium reduziert wird, entsprechend den Gleichungen:



$$1.\ (C_{11}H_{15}O_2)_3Fe + 6\,KCN = 3\,(C_{11}H_{15}O_2)K + K_3Fe(CN)_6.$$
$$2.\ 2\,K_3Fe(CN)_6 + 3\,KCN + H_2O = 2\,K_4Fe(CN)_6 + KCNO + 2\,HCN.$$

Bemerkenswert ist ferner das Verhalten der alkoholischen Lösung des Ferrisalzes gegen wässerige Eisenchloridlösung und verdünnte Salzsäure. Während nämlich die rotviolette alkoholische Lösung des neutralen Salzes durch Wasser allein so gut wie quantitativ ausgefällt wird, bleibt sie beim Hinzufügen von wässeriger Eisenchloridlösung oder von verdünnter Salzsäure klar. Die Farbe der Lösung geht jedoch hierbei je nach der Menge des zugesetzten Körpers nacheinander in Blauviolett, Blau und schließlich in Dunkelgrün über. Die blaue Lösung wird beim Kochen grün, nimmt aber beim Erkalten die blaue Farbe wieder an, die grüne Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser wieder blau. Sie bleibt dann auch beim Versetzen mit beliebig viel Wasser klar. Diese Erscheinung läßt darauf schließen, daß das in der ursprünglichen rotvioletten Lösung enthaltene neutrale Salz, das ja aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser ausgefällt werden kann, nicht mehr vorliegt, vielmehr chlorhaltige Verbindungen entstanden sind, deren Bildung z. B. bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf das neutrale Salz folgendermaßen veranschaulicht wird:



$$1.\ 2\,FeR_3 + FeCl_3 = 3\,FeR_2Cl.$$
$$2.\ FeR_3 + 2\,FeCl_3 = 3\,FeRCl_2.$$

(R = Rest des Oxymethylenkampfers.)

In festem Zustande sind diese Salze jedoch nicht erhältlich Beim Eindampfen bildet sich stets das neutrale Salz zurück.

Auch das Ferriacetylaceton und Ferribenzoylaceton, die gleichfalls im Laboratorium Claisens dargestellt und untersucht wurden[1]), zeigen das gleiche Verhalten wie Ferrioxymethylenkampfer. Man muß demnach schließen, daß auch in diesen Fällen das Eisenatom an den Sauerstoff, nicht an Kohlenstoff gebunden ist.

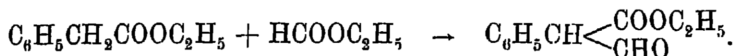
Endlich spricht Claisen[2]) auch die Vermutung aus, daß die Kupfersalze derartiger Verbindungen (Diketone, Acetessigester) ebenfalls die entsprechende Konstitution besitzen.

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen wie Claisen gelangte W. Wislicenus[3]) bei seinen Untersuchungen über den Formylphenylessigester, der bei der Einwirkung von Ameisensäureester auf Phenylessigester entsteht:

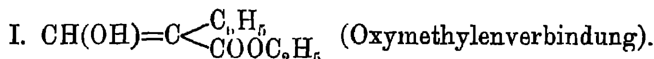
[1]) Claisen, Ann. Chem. 281 (1894) 344, Anmerk

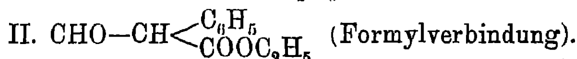
[2]) Ebenda.

[3]) Wislicenus, Ber. d chem. Ges. 20 (1887) 2933, 28 (1895) 796; Ann. Chem. 291 (1896) 147.



Die Verbindung kann in zwei strukturisomeren Formen auftreten, für welche nach Wislicenus die folgenden Formeln die wahrscheinlichsten sind:

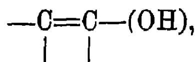




Nur die Enolformel (I) ist befähigt, mit Eisenchlorid gefärbte Verbindungen zu liefern. Die Reaktionen des Ferrisalzes entsprechen in allen Stücken (Färbung, Lösungsverhältnisse, Bildung chlorhaltiger Salze) den Beobachtungen Claisens und seiner Mitarbeiter. Hervorzuheben ist die Beobachtung, daß die blauviolette Farbe der Lösung des Ferriformylphenylessigesters auf Zusatz von wenig Natriumacetat in Blutrot umschlägt. Aehnliche Erscheinungen treten auch bei Phenolen auf. So bildet Brenzkatechin mit Eisenchlorid eine grüne Lösung, die auf Zusatz von Natriumacetat in Violett umschlägt

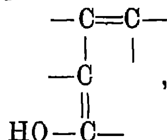
Wislicenus gibt seine Auffassung von der Konstitution derartiger Ferriverbindungen in folgenden Worten wieder:

„Nach diesen Erfahrungen scheint es, als ob die Bildung gefärbter Eisenverbindungen auf Zusatz von Eisenchlorid zu den Lösungen in der Tat eine Eigenschaft der Körper mit der Gruppe

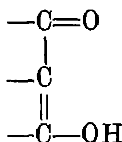


also der Phenole und der Enolformen der β-Ketoverbindungen ist, und daß die gefärbten Ferriverbindungen das Eisen am Sauerstoff enthalten "

In einer anderen Arbeit weist Wislicenus[1]) ferner darauf hin, daß die eben genannte Gruppe an sich nicht genügend sauer sei, um Metallsalzbildung, also Farbreaktionen mit Eisenchlorid zu geben Vielmehr sei hierzu noch eine benachbarte acidifizierende Gruppe, im Falle der Phenole



im Falle der Diketone



erforderlich.

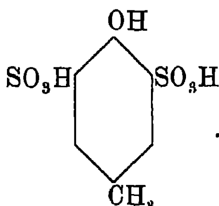
Unabhängig von Claisen und Wislicenus gelangte Raschig[2]) im Jahre

[1]) Wislicenus, Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 2 (1907) 242. Stuttgart, Enke.

[2]) Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 2065.

1900, wie aus einem damals gehaltenen Vortrage vor der Heidelberger Chemischen Gesellschaft zu entnehmen ist, zu ähnlichen Ergebnissen.

Während früher im allgemeinen wohl stillschweigend angenommen wurde, daß bei der Rungeschen Reaktion (1834) zwischen Eisenchlorid und Phenol letzteres durch das Eisensalz irgendwie oxydiert würde und durch irgendwelche Kondensationen aus dem oxydierten Produkt sich ein höher molekularer Farbstoff aufbaute, leitete Raschig die Unwahrscheinlichkeit dieser Vorstellung aus dem Verhalten der von ihm dargestellten p-Kresoldisulfosäure ab. Diese Verbindung besitzt die Konstitution



In ihr sind also sowohl Ortho- wie Parakohlenstoffatome, von der Hydroxylgruppe aus gerechnet, besetzt. Demnach kann an keiner dieser Stellen Oxydation einsetzen. Trotzdem gibt auch diese Substanz bei der Einwirkung von Eisenchlorid eine tief blauviolette Färbung

Diese Färbung ist sogar besonders beständig, auch in der Hitze, dagegen verschwindet sie bei starker Verdünnung der Lösungen. Fügt man jedoch zu der entfärbten Flüssigkeit von neuem eine kleine Menge eines der beiden Reagentien, Eisenchlorid oder p-Kresoldisulfosäure, hinzu, so tritt die Farbe von neuem wieder auf. Diese Beobachtung beweist, daß in der Lösung auch nach der Entfärbung noch die ursprünglichen Verbindungen enthalten sind, daß mithin keine durchgreifende Veränderung des Moleküls stattgefunden hat. Unter der Annahme, daß die Violettfärbung durch die Bildung des Eisensalzes der Säure infolge Ersatzes des Hydroxylwasserstoffatomes durch Eisen bedingt sei, daß also in der Lösung die Verbindung



$$Fe[OC_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2]_3$$

vorliege, lassen sich die angeführten Tatsachen durch hydrolytische Vorgänge in folgender Weise erklären: Das die Färbung bedingende Eisensalz wird beim Verdünnen der Lösung in freie Säure und Eisenchlorid oder -hydroxyd gespalten. Die Hydrolyse wird durch Hinzufügen eines der beiden Spaltungsprodukte entsprechend dem Massenwirkungsgesetze wieder zurückgedrängt. Die Farbung muß dann also von neuem auftreten

Durch Einwirkung von Eisenhydroxyd auf die freie Parakresoldisulfosäure konnte Raschig auch das feste Salz, welches der vorher angeführten Formel entspricht, erhalten

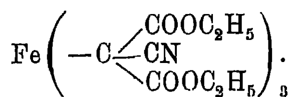
Die Farbe des Eisensalzes bleibt auch in saurer Lösung bestehen, wird jedoch durch Alkalien zerstört. Letzteres tritt schon ein, wenn nur so wenig Alkali hinzugefügt wird, daß nur die beiden Sulfogruppen neutralisiert werden können. Durch die Absättigung der SO_3H-Gruppen wird die Negativität der Hydroxylgruppe so sehr vermindert, daß kein beständiges Eisensalz mehr gewonnen werden kann.

Seltsamerweise begegneten die Ausführungen Raschigs in der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg, trotzdem die Untersuchungen von Claisen und

r. Wislicenus bereits zu jener Zeit veröffentlicht waren, so „allgemeinem opfschütteln“, daß Raschig nach seinen eigenen Angaben zunächst davon Aband nahm, seine Beobachtungen in einer Abhandlung niederzulegen. Erst in ngster Zeit, nachdem inzwischen die sogleich zu erwähnende Veröffentlichung n Hantzsch und Desch[1]) über den gleichen Gegenstand erfolgt war, hat aschig seine Ansicht in folgenden Worten zusammengefaßt:

„Es kann in der Tat kein Zweifel mehr daran sein, daß die Eisenchloridaktion viel einfacherer Natur ist, als man je geglaubt hat, und auf einer ganz wöhnlichen Ferrisalzbildung beruht. Nur ist der saure Charakter der Phenoldroxylgruppe beim Phenol selbst und bei den Kresolen noch recht wenig ausprägt, daher ist die Färbung des Eisensalzes auch nicht sehr intensiv und leicht rgänglich. Je mehr aber entweder durch Einführung von Sulfogruppen oder er auch durch Anhäufung von Hydroxylgruppen die saure Natur wächst, desto irker und desto beständiger fallen auch die Eisenfärbungen aus. Auch der ubton verschiebt sich immer mehr in dem Sinne, daß nicht bloß, wie beim sensalz des Phenols und der Parakresoldisulfosäure, die roten, gelben und grünen rahlen des Spektrums absorbiert werden, wodurch das Eisensalz in Lösung blau scheint, sondern schließlich alle. Das Eisensalz des Pyrogallols z B ist tief inkelblau, und das Eisensalz eines seit uralten Zeiten bekannten hocholekularen Phenols, der Gallusgerbsäure, ist fast schwarz und iter dem Namen ‚Tinte‘ jedermann bekannt. Die schwarze Gallusnte zeigt in höchster Vollendung dieselbe Erscheinung, welche ns als schwache, schmutzigblaue Färbung bei der Eisenchloridaktion des Phenols entgegentritt. Ich möchte daher vorschlagen, alle diese Gruppe fallenden, durch Eisenchlorid in Phenollösungen aller Art erzeugten irbungen mit dem Sammelnamen **‚Tintenbildungen‘** zusammenzufassen.“

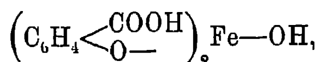
In der bereits erwähnten Abhandlung stellten im Jahre 1902 Hantzsch id Desch die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die Eisenchloridreaktion sammen Sie zeigen zunächst, daß nicht nur Phenole, sondern auch viele andere irperklassen beim Behandeln mit Eisenchlorid gefärbte Verbindungen liefern wähnenswert ist z. B. die Umsetzung des Cyanmalonessigesters, welcher ein sensalz der folgenden Konstitution bildet:



$$Fe\left(-C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ -CN\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}\right)_3.$$

irch den Eintritt der Cyangruppe in den mittelständigen Methylenrest ist die gativität des Kohlenstoffs so gesteigert, daß er unmittelbar ein Eisensalz zu fern vermag.

Von Phenoleisenverbindungen, die in unserem Falle vornehmlich von Interse sind, wurde unter anderem die Ferrisalicylsäure dargestellt:

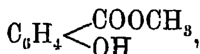


$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\ O-\end{matrix}\right)_2 Fe-OH,$$

deren Beispiel die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung von Hantzsch d Desch im folgenden wiedergegeben werden mögen.

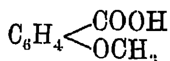
[1]) Hantzsch u. Desch, Ann. Chem. 323 (1902) 1.

Zur Gewinnung des Salzes schüttelt man eine ätherische Lösung von Salicylsäure mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat und läßt die untere Schicht ab. Aus der ätherischen Flüssigkeit kristallisiert nach mehrtägigem Stehen die granatrote Verbindung, die 1 Mol. Kristalläther aufweist. Das durch Erwärmen dieses Körpers erhältliche ätherfreie Salz ist purpurrot und in Wasser mit violettroter Farbe löslich. Die Konstitution der Verbindung ergibt sich aus der Beobachtung, daß zwar Salicylsäuremethylester



$$C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\OH\end{cases},$$

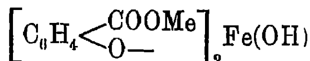
nicht aber Methylsalicylsäure



$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\OCH_3\end{cases}$$

mit Eisenchlorid reagiert. Das Eisen muß demnach in die Hydroxylgruppe eingetreten sein.

Die Ferrisalicylsäure ist sowohl gegen Säuren, wie auch sogar gegen Alkalien recht beständig. Mit letzteren werden anscheinend Salze der Zusammensetzung



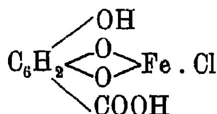
$$\left[C_6H_4\begin{cases}COOMe\\O-\end{cases}\right]_2Fe(OH)$$

gebildet.

Daß derartige Eisenverbindungen im Gegensatz zu gewöhnlichen Eisensalzen schwacher Säuren durch starke Mineralsäuren im allgemeinen nur sehr wenig angegriffen werden, hat seinen Grund einerseits in einer nur sehr geringen elektrolytischen Dissoziation, derzufolge die gewöhnlichen Reaktionen auf Ferriionen (Umsetzung mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz) ausbleiben, anderseits in der durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit nachzuweisenden geringen Geschwindigkeit der Reaktion.

Wenn es auch Hantzsch und Desch nicht gelang, die Konstitution der ferriorganischen Verbindungen mit Sicherheit zu beweisen, so bezeichnen sie doch die Annahme, daß das Eisenatom unmittelbar das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe in Phenolen ersetzt, als die wahrscheinlichste und einfachste.

In neuester Zeit haben Silbermann und Ozorovitz[1]) die Reaktionen zwischen Gallussäure und Eisenchlorid näher untersucht. Dem beim Versetzen von Gallussäurelösung mit Eisenchlorid entstehenden blauschwarzen Niederschlag schreiben diese Forscher die Formel einer Chlorferrigallussäure



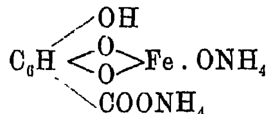
zu. Die Substanz spaltet sich leicht auf Zusatz von Säure, beim Er-

---

[1]) T. Silbermann u. H. Ozorovitz, Bull. Soc. de Stiinte Bucuresti 17 (1908) 43; Konf Ref. Chem. Zentralbl 1908 II, 1024.

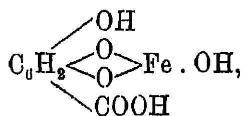
ıtzen der Lösung oder auch beim langen Stehen in ihre Komonenten

Fügt man Ammoniak zu der Lösung, so entsteht zunächst ein iederschlag, der jedoch nicht aus Eisenhydroxyd besteht, vielmehr it intensiv blutroter bis braungelber Farbe sich wieder löst, sobald kalische Reaktion erreicht ist Die so gebildete Verbindung konnte ırch Alkohol ausgefällt werden und erwies sich als ammoniumoxy-ərrigallussaures Ammonium der Formel



as Salz ist in Wasser mit tief blauvioletter Farbe leicht löslich Auf ısatz von Ammoniak nimmt die Lösung rotviolette, von Alkali bräun-ɔhrote, von Eisessig tiefblaue Färbung an. Beim Hinzufügen von ineralsauren tritt Entfärbung unter Rückbildung der ursprünglichen əstandteile ein.

Aus der dissoziierten Lösung der Chlorferrigallussäure selbst er-.lt man durch Ausfällen mit Alkohol Hydroxyferrigallussäure r Formel



ı auch durch Schütteln von Eisenhydroxyd mit Gallussäurelösung wonnen werden kann.

Wie Versuche mit anderen Phenolverbindungen (Phenol, Salicyl-ıre, Brenzkatechin, Pyrogallol u. s. w.) ergaben, ist zur Erzeugung ·artiger komplexer Ferrisalze die Anwesenheit von zwei ortho-indigen Phenolhydroxylgruppen oder einer Phenol- und ner Karboxylgruppe, ebenfalls in Orthostellung, er-derlich.

Außer mit Ammoniak und Alkalien können entsprechende kom-xe Verbindungen auch mit beliebigen alkalisch reagierenden Salzen, vie mit organischen Basen erhalten werden. Anderseits läßt sich ı Ferrisalz im Falle der Gallussäure durch Ferrosalz und fast alle leren mehrwertigen Metalle ersetzen.

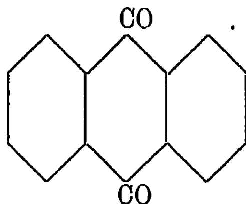
Nach weiteren Angaben von Silbermann und Ozorovitz ist die 8%ige wässerige Lösung des ammoniumoxyferrigallus-ıren Ammoniums unmittelbar als **Tinte** verwendbar. Man ält auf diese Weise violettschwarze Schriftzüge, die bald grau-

schwarz und nach einigen Stunden schwarz werden. Bereits nach etwa einer halben Stunde sollen sie in Wasser unlöslich sein. Zum Unlöslichwerden in Wasser müssen die Schriftzüge unter Ausschluß von Wasser sich oxydieren können. Bei Anwesenheit von Wasser tritt keine Oxydation ein. Die Notwendigkeit der Oxydation zur Erzielung wasserunlöslicher Schriftzüge wurde dadurch bewiesen, daß eine Schriftprobe auch nach längerem Liegen im Vakuum wasserlöslich blieb.

E. Beziehungen zwischen Tinten- und Beizenfärbungen.

Die Auffassung, daß bei allen genannten Farbreaktionen das Eisen in die Hydroxylgruppen eintritt, führt aber sogleich noch einen Schritt weiter. Wir können nämlich auf dieser Grundlage zu einer Erklärung der schon von Schluttig und Neumann[1]) beobachteten Tatsache gelangen, daß zur Erzielung beständiger Färbungen aus Phenolen und Eisenchlorid die Anwesenheit zweier benachbarter Hydroxyl- oder einer Hydroxyl- und einer Karboxylgruppe, ebenfalls in Orthostellung, im Moleküle notwendig ist. Die Deutung dieser Beobachtung ergibt sich aus der Theorie der Beizenfarbstoffe.

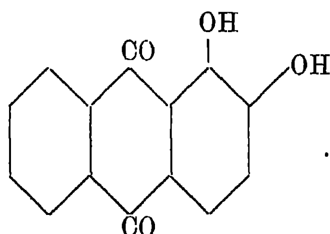
Die ersten Andeutungen über Beziehungen zwischen Konstitution eines Farbstoffes und seiner Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen, rühren von Liebermann und v. Kostanecki[2]) her. Bei der planmäßigen Untersuchung der Oxyderivate des Anthrachinons



ergab sich, daß von allen in den Kreis der Prüfungen gezogenen Mono-, Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinonen nur diejenigen Verbindungen beizenfärbende Eigenschaften besaßen, welche die in der folgenden Formel wiedergegebene Atomgruppierung des Alizarins aufwiesen:

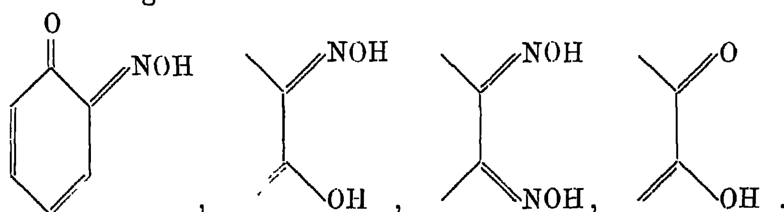
[1]) Vergl. S 46.

[2]) Liebermann u. v. Kostanecki, Ber. d chem. Ges. **18** (1885) 2142; siehe ferner v. Kostanecki u. Niementowski, Ebenda **18** (1885) 2138; Noah, Ebenda 19 (1886) 332, 751, 2337; Cahn, Ebenda 19 (1886) 755 u 2333; Liebermann u. Wense, Ebenda 20 (1887) 862, Birukoff, Ebenda 20 (1887) 867; Wende, Ebenda 20 (1887) 870.

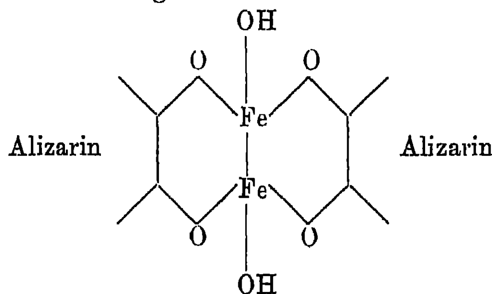


Diese Regel wurde in der Folgezeit zumal durch die Arbeiten r. Kostaneckis[1]) dahin erweitert, daß Vorhandensein zweier orthoständiger Hydroxylgruppen an beliebiger Stelle im Moleküle, licht nur in der Alizarinstellung, genügt, um der Verbindung beizenärbende Eigenschaften zu verleihen. „Phenolartige Farbstoffe iehen auf oxydische Beizen, wenn sie zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung besitzen."

Ferner zeigte sich, daß abgesehen von den Ortho-dioxyverbinlungen auch die folgenden Atomgruppierungen beizenfärbende Eigenchaften bedingen:

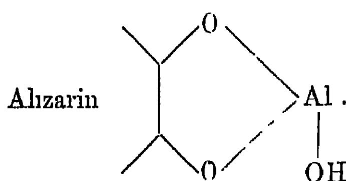


Um diese Regelmäßigkeiten zu erklären, daß gerade die Orthotellung bei diesen Reaktionen eine Sonderstellung einnimmt, stellte iebermann[2]) die Hypothese auf, daß bei dem Eintritt der Beizenfärung durch das Metallatom die Schließung eines fünf- oder sechsgliedigen Ringes bewirkt werde, was z. B. für das Aluminium- und Eisensalz es Alizarins durch die folgenden Formeln verdeutlicht werden kann.



[1]) v. Kostanecki, Ber. d. chem Ges. 20 (1887) 3146, 21 (1888) 3109, 22 (1889) 1347.
[2]) Liebermann, Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) 1574.

und

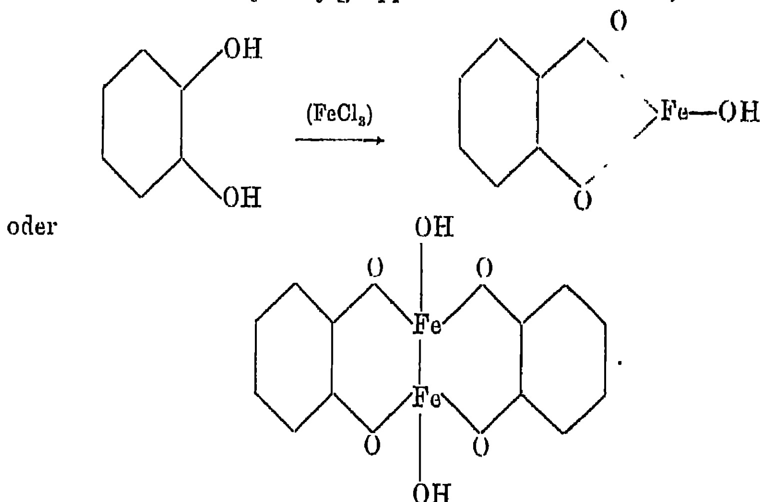


Durch die Beständigkeit solcher Ringe findet die Haltbarkeit der Beizenfarben ihre einfache Deutung.

„Danach würde sich nun diese Ansicht dahin resümieren, daß bei der in Rede stehenden Beizfärberei eigentümlich konstituierte Salze entstehen, welche besondere fünf- und sechsgliedrige Atomringsysteme enthielten, in denen das Metallatom die Rolle eines Gliedes des Ringes spielt.

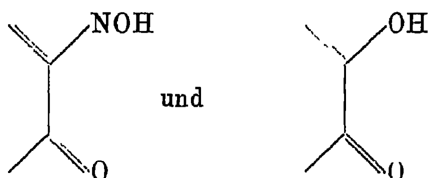
Durch diese Annahme würden sich auch einige bisher rätselhafte Eigenschaften einiger Beizfärbungen und, zum Beweise der Unabhängigkeit dieser Eigenschaften von der Faser, analoge Eigenschaften gewisser Farblacke erklären; nämlich ihre oft große Beständigkeit, welche die anderer Verbindungen derselben Verbindungsgruppe oft weit übertrifft. Ferner die Eigenschaft, daß das Metall in ihnen oft vielen seiner sonstigen Reagentien nicht mehr folgt und gegen dieselben maskiert erscheint. Dasselbe ist bei anderen Ringverbindungen lange bekannt und für dieselben oft geradezu charakteristisch" [1]).

Da nun nach den früheren Ausführungen mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daß die durch Eisenchlorid hervorgerufenen Färbungen der Phenole auf die Bildung von Ferriverbindungen zurückgeführt werden können, deren Eisenatom in die Hydroxylgruppe eingetreten ist, so ist auch hier die Bildung von Ringen denkbar, sobald zwei benachbarte Hydroxylgruppen vorhanden waren [2]).



[1]) Liebermann, Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) 1574.
[2]) Vergl. Silbermann u. Ozorovitz, S. 55.

Der Ringschluß kann dann auch in diesen Reaktionen als
ıd für die Beständigkeit der betreffenden Ferriverbindungen an-
hen werden. Durch die Liebermannsche Theorie der
zenfarbstoffe finden also auch die vorerwähnten Beobach-
gen Schluttigs und Neumanns ihre einfache Erklärung.
In neuerer Zeit haben Tschugaeff[1]) und unabhängig von ihm
rner[2]) eine neue Theorie der Beizenfarbstoffe auf Grund des
nerschen Begriffes der Koordinationszahl entwickelt. Je-
kann von einem näheren Eingehen auf diese Arbeiten hier ab-
ıen werden, da der Wert der neuen Anschauungsweise im wesent-
n nur für Verbindungen mit den von Kostanecki als „tinktogen"
ınten Gruppen



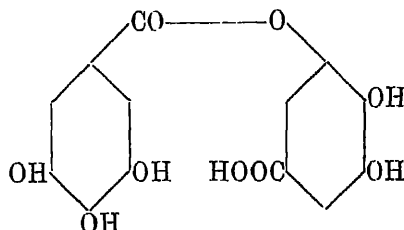
zfarbstoffe zweiten Grades") hervortritt[3]), während für die bei
nfärbungen vornehmlich in Betracht kommenden Körper mit
hbarten Hydroxyl- oder Karboxylgruppen („Beizfarbstoffe
ı Grades", die „fast momentan auf fast alle oxydischen, auf
ıwolle abgelagerten Beizen kräftig anfallen, mehr oder weniger
färben") die Liebermannsche Ringtheorie wegen ihrer Ein-
eit wohl den Vorzug verdient.

Zur Salzbildung der Gallussäure und Gallusgerbsäure sei endlich
im besonderen bemerkt, daß zwar für die Eisensalze die letzten
chtungen ohne weiteres angewendet werden können, daß hin-
ı bei den Kupfersalzen die angedeuteten Beziehungen anscheinend
unter allen Umständen Gültigkeit haben müssen. Wenigstens
n die von Hinrichsen und Kedesdy[4]) gelegentlich der Titra-
der beiden Säuren mit Kupfersalzen gemachten Beobachtungen,
lenen später noch ausführlicher die Rede sein wird[5]), darauf hin,
unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen (Titration der

---

[1]) Tschugaeff, Journ. f. prakt. Chem [N. F. 2] 75 (1907) 153, 76 (1907) 88.
[2]) Werner, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1062.
[3]) Liebermann, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1436. Siehe auch Tschu-
, Ebenda 41 (1908) 2245 u. Werner, Ebenda 41 (1908) 2388.
[4]) Hinrichsen u. Kedesdy, Mitteil. d. Kgl Materialprüfungsamtes zu
ıchterfelde 25 (1907) 43.
[5]) Vergl. S. 82.

wässerigen Lösungen der Säuren mit Kupfersulfat bei Gegenwart von überschüssigem Calciumkarbonat) das Kupfer an die Karboxylgruppe tritt, da die gleiche Gewichtsmenge Gallussäure doppelt so viel Kupfer verbraucht als Gerbsäure. Unter der Annahme, daß die Gerbsäure als Anhydrid der Gallussäure der Formel



aufzufassen ist, findet diese Tatsache am besten ihre Erklärung durch die Annahme einer normalen Salzbildung in der Karboxylgruppe. Diese interessanten Fragen bedürfen jedenfalls noch weiterer Bearbeitung.

IV. Untersuchung von Eisengallustinten [1]).

Die wesentlichste Eigenschaft einer Tinte, die zu Schriftstücken von urkundlichem Werte Verwendung finden soll, besteht in genügender Schwärze und Haltbarkeit der damit hergestellten Schriftzüge. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn die Tinte einen ausreichenden Gehalt an Gerb- und Gallussäure, sowie an Eisen aufweist. Demzufolge schreiben die „Grundsätze für amtliche Tintenprüfung" einen bestimmten Mindestgehalt an diesen Bestandteilen vor, und zwar muß, wie bereits erwähnt (siehe S. 15), eine Tinte mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure, sowie 4 g Eisen im Liter enthalten, um der Klasse I zugezählt werden zu können.

Um die Zugehörigkeit einer Tinte zur Klasse I prüfen zu können, bedurfte es demnach vor allem eines Verfahrens, welches erlaubt, den Gehalt der Tinte an Gerb- und Gallussäure mit genügender Sicherheit zu ermitteln. Wie in der geschichtlichen Einleitung (siehe S. 17) hervorgehoben, wurde ein solches Verfahren zunächst von dem damaligen Leiter der Kgl. Chemisch-Technischen Versuchsanstalt zu Berlin, Professor Finkener, ausgearbeitet. In den letzten Jahren wurde sodann die Frage der Untersuchung von Eisengallustinten im Kgl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde auf-

[1]) Siehe auch Hinrichsen, Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefleißes, Sitzung vom 2. Dezember 1907, S. 64.

nommen. Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeiten sollen im lgenden unter Heranziehung der einschlägigen Literatur und der eiteren inzwischen gemachten Erfahrungen besprochen werden.

A. Chemische Prüfungen.

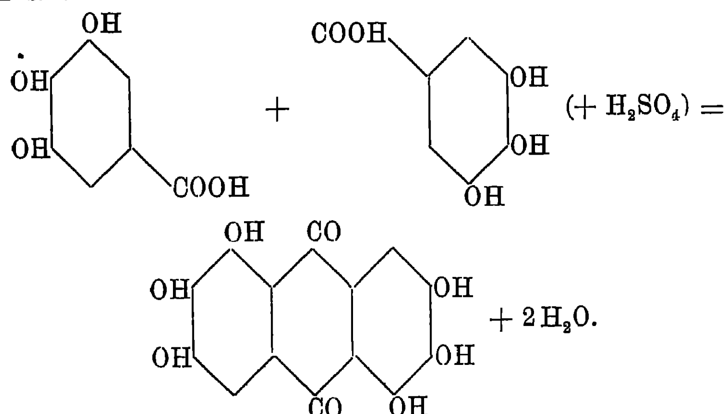
a) *Untersuchung auf Gerb- und Gallussäure.*

I. Versuche mit reiner Gerb- und Gallussäure.

α) Qualitative Reaktionen der Gerb- und Gallussäure.

Wie bereits im Abschnitt III erwähnt, kristallisiert Gallussäure mit 1 Mol. Wasser, das bei 100° abgegeben wird. Die Verindung löst sich bei Zimmerwärme in etwa 100 Teilen Wasser, in wa 3 Teilen Wasser beim Sieden der Lösung. Auch in Alkohol, lyzerin und in geringerem Maße auch in Aether ist sie löslich. Beim rhitzen geht sie unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über. er Schmelzpunkt liegt nach Etti[1]) bei 232°.

Erwärmt man Gallussäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so ildet sich Rufigallussäure (Hexaoxyanthrachinon), die beim Verünnen mit Wasser als rote Verbindung ausfällt und sich mit Alalien blau färbt:



Die wässerige Lösung der Gallussäure wirkt infolge der leichten Oxydierbarkeit der Säure stark reduzierend. Mit Eisenchlorid iefert sie je nach der Konzentration eine blauschwarze Färbung oder

[1]) Etti, Chem. Soc Abstr. 1879, 160 Vergl. Procter-Paeßler, Gerberei hemische Untersuchungen. Berlin, Springer 1901, S. 58.

Fällung[1]). Mit oxydfreiem Eisenoxydulsalz entsteht in verdünnten Lösungen keine Färbung, in konzentrierten bildet sich ein weißer Niederschlag, der beim Stehen an der Luft infolge von Oxydation bald dunkler wird. Jodlösung[2]) erzeugt bei Gegenwart von Neutralsalzen, z. B Natriumsulfat, purpurrote Färbung. Mit Calcium- oder Baryumhydroxyd[3]) fallen schmutziggrüne Niederschläge aus. Auf Zusatz von Cyankalium[4]) färbt sich die Lösung von Gallussäure in Wasser rot.

Tannin gibt im wesentlichen die gleichen Reaktionen wie Gallussäure. Es löst sich in Wasser, Essigester[5]) und Alkohol, nicht aber in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Mit Eisenchlorid liefert es eine schwarzgraue Fällung, während aus Katechu gewonnenes reines Tannin nach Ridenour[6]) zu den eisengrünenden Gerbstoffen zu zählen sein soll. Mit Jod tritt ebenso wie im Falle der Gallussäure Rotfärbung ein.

Auf der Messung des Absorptionsvermögens der Gerbsäure für Sauerstoff — Tannin wirkt ebenfalls reduzierend wie Gallussäure — beruhen einige Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Verbindung. So schlägt Feldmann[7]) vor, Gerb- und Gallussäure mit Chlorkalk bei Gegenwart von Indigolösung und Schwefelsäure zu titrieren. Thompson[8]) wendet ein indirektes Verfahren an, indem er eine bestimmte Menge Wasserstoffsuperoxyd durch Bleidioxyd in stark alkalischer Lösung zersetzt und den entwickelten Sauerstoff volumetrisch bestimmt. Bei Gegenwart von Tannin entwickelt sich nur eine kleinere Menge Sauerstoff, da der Rest vom Tannin verbraucht wird. Aus dem gefundenen Minderbetrag kann man die vorhandene Tanninmenge mit Hilfe der Tatsache berechnen, daß 0,1 g wasserfreies Tannin bei 0° und 760 mm Druck 20 ccm Sauerstoff absorbiert. Die Reduktionsfähigkeit des Tannins zeigt sich auch in der Ausfällung von Gold aus Goldchloridlösung[9]).

---

[1]) Wackenroder, Ann. Chem. 31 (1839) 71; Etti, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 1882; Koch, Archiv d Pharm. 233 (1895) 64.

[2]) Nasse, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1166.

[3]) Siehe weiter unten S. 64.

[4]) Young, Zeitschr. f anal. Chem. 23 (1884) 227.

[5]) Loewe, Zeitschr. f. anal. Chem 12 (1873) 128.

[6]) Ridenour, Journ. of the Franklin Inst. 156 (1903) 417.

[7]) Feldmann, Pharm. Ztg. 48 (1903) 255.

[8]) Thompson, Compt. rend. 135 (1902) 689. Vergl. auch Vaubel u. Scheuer, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 2130.

[9]) Seyda, Chem.-Ztg. 22 (1898) 1085.

Durch gewisse Salze (NaCl, KCl u. a.) wird die Gerbsäure ebenso ie durch Salzsäure oder Schwefelsäure aus ihrer Lösung abgeschieden. ıf der Abscheidung durch Ammoniumsulfat beruht ein von Thoms[1] gegebenes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tannins. an versetzt die Lösung mit Ammoniumsulfat, kocht den entstehenden iederschlag von Gerbsäure mit 90 %igem Alkohol aus, dampft ein ıd wägt. Nach dem Wiederaufnehmen mit Wasser wird mit 1/10-ırmaler Kaliumpermanganatlösung titriert.

Mit einer großen Anzahl kompliziert zusammengesetzter Verndungen gibt das Tannin Fällungsreaktionen. So wird es durch autpulver, Eiweißkörper, Leimlösung oder Gelatine abgeschieden[2]. ie Wägung von Tannaten des Strychnins[3], Chinins[4] und Antiyrins[5], wie auch von Tannoform[6], eines durch Einwirkung von ormaldehyd auf Tannin entstehenden Niederschlages, hat man zur ıantitativen Bestimmung der Gerbsäure in Vorschlag gebracht.

Ullmann[7] beobachtete ferner, daß Tannin bei Gegenwart von ntimonsalz mit basischen Farbstoffen Fällungen liefert, in denen die enge des Farbstoffes dem Tanningehalt der ursprünglichen Lösung oportional ist, und hat hierauf ein Verfahren zur Ermittlung des erbsäuregehaltes von Lösungen gegründet.

Zur Trennung von Gerb- und Gallussäure sind in der iteratur viele Verfahren vorgeschlagen worden, von denen die meisten ıf die bereits angeführten Reaktionen zur Erkennung der beiden Subanzen zurückgehen. Von vornherein sei bemerkt, daß es bis jetzt ch nicht gelungen ist, in allen Fällen die quantitative Trennung mit icherheit durchzuführen.

Das üblichste Mittel zur Trennung des Tannins von Gallussäure ildet die Anwendung von Hautpulver, durch welches, wie bereits erähnt, die Gerbsäure niedergeschlagen wird (Lederbildung). So schlägt

[1]) Thoms, Apotheker-Ztg. 18 (1903) 389 Siehe auch Glücksmann, Zeithrift f. österr. Apotheker-Ver 42 (1904) 601; Thoms, Ebenda 42 (1904) 645.

[2]) Veigl Procter-Paeßler, Gerbereichemische Untersuchung 1901, S 110 ff.

[3]) Trotman u. Hackford, Journ Soc Chem Ind 24 (1905) 1096.

[4]) Nierenstein, Collegium 1906, S 108; Biginelli, Gaz. chim ital. 37 (1907) 205.

[5]) Crouzel, Ann. Chim. anal. appl. 7 (1902) 373.

[6]) Glücksmann, Pharm. Post 37 (1904) 429. Vergl. auch Utz, Apothekertg 20 (1905) 907; Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 15 (1905) 348; Stiasny, Colgium 1906, S. 896; Jean u. Frabot, Ebenda S 435

[7]) Ullmann, Chem.-Ztg. 23 (1899) 1014. Siehe dagegen Heinemann, benda 24 (1900) 58; Specht u. Lorenz, Ebenda 24 (1900) 170, 25 (1901) 5.

Spica[1]) vor, aus einer Lösung von Gerb- und Gallussäure erstere durch Hautpulver zu entfernen und das Filtrat unter Zutritt von Luft mit Bleioxydkali zu behandeln. Rotfärbung des Filtrates zeigt die Gegenwart von Gallussäure an, deren Gehalt auf kolorimetrischem Wege durch Vergleich mit Lösungen bekannten Gehaltes quantitativ festgestellt werden kann. Das Verfahren besitzt jedoch den Uebelstand, daß auch ein Teil der Gallussäure mit dem Tannin zurückgehalten wird[2]).

David[3]) hat angegeben, daß beim Versetzen von Gerbsäurelösung mit Chlorbaryum und Kalilauge ein roter Niederschlag entsteht, dessen Färbung mit der Zeit intensiver wird. Gallussäure soll dagegen bei gleicher Behandlung eine blaue Fällung liefern. Im Gegensatz hierzu fand Todeschini[4]), daß auf diese Weise mit Gerbsäurelösung 1 : 100 ein grüner Niederschlag sich bildete, dessen Farbe später in graublau überging. Erst mit verdünnterer Tanninlösung (1 : 1000) wurde eine gelbrote Fällung erhalten. Mit Kalilauge allein trat bei Verwendung von Gerbsäure eine grünliche Färbung auf, welche beim Schütteln an der Luft ebenso wie im Falle der Gallussäure rot wurde. Von der Verwendung von Schwermetallsalzen zur Bestimmung der Gerb- und Gallussäure wird später die Rede sein[5]). Hier sei nur erwähnt, daß Ruoß[6]) beobachtete, daß Eisentannat in essigsaurer Lösung von bestimmter Konzentration durch Ferriacetat in Gegenwart von Natriumtartrat gefällt werden kann, während Gallussäure keinen Niederschlag gibt. Die Dichte des Eisentannats ist von Kollo[7]) zu 1,695 bestimmt worden.

Während ferner Tannin mit Bleiacetat ebensowohl wie mit Bleinitrat Niederschläge liefert, reagiert Gallussäure nur mit Acetat. Unter bestimmten Versuchsbedingungen soll es nach Manea[8]) auch gelingen, die Trennung von Tannin und Gallussäure nur mittels Bleiacetates in stark essigsaurer Lösung herbeizuführen. Hierbei bleibt Gallussäure in Lösung, während Gerbsäure gefällt wird.

[1]) Spica, Gaz. chim. ital. 31 II (1901) 201.

[2]) Procter u. Blockey, Journ. Soc. Chem. Ind. 22 (1903) 482; Paeßler u. Appelius, Collegium 1903, S. 152. Vergl auch Heinemann, Zeitschr. f angew. Chem. 12 (1899) 245.

[3]) David siehe Todeschini, nächste Fußnote.

[4]) Todeschini, Boll. chim. farm. 37 (1898) 673, Chem. Zentralbl. 1899 I, 64.

[5]) Siehe weiter unten S. 77.

[6]) Ruoß, Zeitschr f. anal. Chem. 41 (1902) 717

[7]) Kollo, Pharm. Zentralh. 45 (1904) 799.

[8]) Manea, Chem Zentralbl. 1906 I, 406.

Crouzel[1]) schlägt die Fällung des Tannins durch Antipyrin r. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthält 50 % Tannin, ıllussäure soll keine Fällung geben

Weıtere Unterschiede lıegen in dem Verhalten beider Säuren gen ammoniakalische Lösungen von Kupfer- oder Nickelsulfat, durch ɜ Tannin, aber nicht Gallussäure gefällt wird[2]).

Die qualitatıve Unterscheidung zwischen Tannın und Gallusure ıst nach Griggi[3]) auch durch Behandlung mit Cyankaliumɜung möglıch. Fügt man zu einer 1 %igen Gallussäurelösung 1 ccm ıer Cyankaliumlösung 1 : 30 hınzu und schüttelt um, so tritt eine llrubinrote Färbung auf, welche beim Stehen verschwindet, beim nschütteln wieder neu gebildet wird. Es handelt sich hierbei wahrheınlich um Oxydationsvorgänge, da auch Wasserstoffsuperoxyd die ɜiche Wirkung wie das Umschütteln zeıgt. Gerbsäure und Pyrollol liefern beı gleicher Behandlung nur eıne gelbrote Färbung. Die schung von Gerbsäure und Cyankalium gibt auf Zusatz von Wasserɔffsuperoxyd eine schmutzigweıße Fällung, während Pyrogallol unter ɜıchen Bedingungen eıne gelbbraune Färbung liefert.

Wie Wıslicenus[4]) fand, lassen sich die Geıbstoffe, also auch rbsäure, durch ein auf besonderem Wege gewonnenes Tonerdedrat absorbieren Auch Gallussäure wird zwar hierbei zunächst tgerissen, kann jedoch bereits durch kaltes Wasser wieder auswaschen werden.

Quantitative Bestimmung von Gerb- und Gallussäure in der Tinte (Essigesterverfahren).

1. Gewichtsanalytische Bestımmung.

Für die Bestimmung der Gerb- und Gallussäure in der nte kommen dıe Verfahren zur quantitativen Trennung der beiden ɔffe nicht wesentlich in Betracht, da in der Tinte selbst, beim Kochen · ursprünglichen Mischung wie auch beim Stehen, die Gerbsäure

[1]) Crouzel, Ann. Chim. anal. appl. 7 (1902) 378 Vergl. dagegen Cornimɜuf, Ebenda 7 (1902) 452.

[2]) Spence, Zeitschr. f. anal. Chem. **31** (1892) 88.

[3]) Griggi, Chem. Zentralbl. **1899** I, 454.

[4]) Wislicenus, Zeitschr. f. angew Chem. **17** (1904) 801; Zeitschr. f. anal. ım. **44** (1905) 96. Vergl auch Paeßler, Collegıum 1905, S. 125; Wislicenus, ında 1905, S. 213, 230, 1906, S. 316, 321; Wislicenus u. Muth, Ebenda 1907, 57, 163

sich teilweise in Gallussäure umwandelt, mithin der für beide Verbindungen gefundene Analysenwert durchaus nicht dem anfänglichen Verhältnis zu entsprechen braucht. Vielmehr handelt es sich bei der Tintenanalyse in erster Linie um die Aufgabe, die beiden Säuren gemeinsam der Tinte zu entziehen und ihre Summe zu bestimmen. Die vorher beschriebenen Fällungsreaktionen erscheinen hierfür wenig geeignet, da bei den meisten derselben nur das Tannin und höchstens ein Teil der Gallussäure gefällt wird, während für die Schwärze der Schriftzüge vornehmlich der Gehalt der Tinte an Gallussäure maßgebend ist.

Dagegen erwies sich für den vorliegenden Zweck die Ausschüttlung der beiden Säuren aus der Tinte mittels Essigsäureäthylesters als brauchbar.

Das ursprünglich von Finkener ausgearbeitete Verfahren zur Ermittlung des Gehaltes einer Tinte an Gerb- und Gallussäure beruhte auf folgenden Grundlagen[1]):

Schüttelt man die mit Salzsäure stark angesäuerte Losung der Gerb- und Gallussäure mit Essigsäureäthylester, so gehen die Gerbstoffsäuren vollständig in den Essigester über. Da aber auch die in der Tinte vorhandenen Eisensalze in dem Ester löslich sind, ist es erforderlich, den Essigesterauszug mit Wasser zur Entfernung der Eisensalze auszuwaschen. Da aber anderseits hierbei auch ein wenig Gerb- und Gallussäure wieder in das Wasser übergehen, muß zum Schluß diese wässerige Lösung noch einmal mit Essigester behandelt werden. Die vereinigten Essigesterauszüge werden sodann eingedampft, der Rückstand bei 140° getrocknet und die so erhaltenen wasserfreien Stoffe gewogen.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltete sich somit folgendermaßen: „10 ccm Tinte werden mit 10 ccm 20—25%iger Salzsäure versetzt und 4mal mit je 50 ccm Essigsäureäthylester, zweckmäßig in dem von Rothe angegebenen Schüttelapparate, kräftig durchgeschüttelt. Die Ausschüttlungen werden in einen Scheidetrichter von 250—300 ccm Inhalt gebracht. Die vereinigten Essigätherlösungen werden dann 3mal mit je 10 ccm destilliertem Wasser geschüttelt, diese Ausschüttlungen in einem kleinen Scheidetrichter von etwa 100 ccm vereinigt und mit 30 ccm Essigäther kräftig durchgeschüttelt. Sodann wird der Essigäther der vereinigten Auszüge abdestilliert, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, dieser

[1]) Rothe u. Hinrichsen, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 24 (1906), 280.

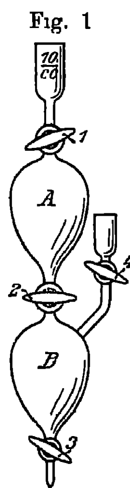
inem gewogenen großen Porzellantiegel auf dem heißen Wasser- unter Luftaufblasen vorsichtig verdunstet. Hierauf wird der ampfrückstand mit Aether übergossen und auch der Aether vor- tig verdunstet und zuletzt auf dem kochenden Wasserbade 5 Minuten tzt. Zum Schluß wird der Tiegel in ein vorher auf 140⁰ erwärmtes bad gebracht und darin 4 Stunden belassen.

Die so erhaltene Masse, im wesentlichen Gallussäure, wird unter nachlässigung der geringen Unterschiede zwischen den Aequivalent- ichten der Gerb- und Gallussäure als Gerbsäureanhydrid in Rech- g gesetzt. Dadurch wird die Summe von Gerb- und Gallussäure s zu hoch gefunden. Der dadurch bedingte geringfügige Fehler sich wegen der zur Zeit nicht möglichen quantitativen Trennung Gerb- und Gallussäure noch nicht vermeiden. Das nach dem gen gefundene Gewicht der Stoffe wird auf kristallwasserhaltige bsäure umgerechnet durch Vermehrung des Gewichtes um den eil, und der so erhaltene Wert als Summe von Gerb- und Gallus- e bezeichnet."

Bei der Durchprüfung dieses Verfahrens handelte es sich erster Linie um die Entscheidung der Frage, inwieweit die ren sich quantitativ mit Essigester der angesäuerten ung entziehen lassen. Zu diesem Zwecke wurden zunächst suche mit Lösungen von Gerb- und Gallussäure ohne atz anderer Stoffe angestellt.

Zur Verwendung gelangte ein Rothescher Schüttelapparat von tehender Form (Fig. 1). An dem oberen Halse ist eine Marke für cm, vom Hahn 1 aus gerechnet, angebracht Man et Hahn 1, gibt aus einer Pipette 10 ccm der zu rsuchenden Lösung in die obere Erweiterung A des arates, schließt den Hahn wieder, füllt bis zur Marke konzentrierter Salzsäure auf, offnet wieder den Hahn läßt die Salzsäure zu der Lösung fließen. Sodann man aus einem Meßzylinder 50 ccm Essigsäure- lester hinzu, schließt den Hahn wieder und schüttelt Zeitlang kräftig durch. Haben sich die Schichten abgesetzt, so läßt man die wässerige Losung unter nen der Hähne 1 und 4 in die untere Kugel B fließen, ei man dafür Sorge trägt, daß auch die letzten An- der wässerigen Lösung durch häufiges Schwenken den Wänden der oberen Erweiterung A entfernt den. Zum Schluß läßt man so viel von der Essig-

Fig. 1



esterschicht nachlaufen, daß die Durchbohrung des Hahnes 2 eben damit angefüllt ist. Sodann gibt man durch Hahn 4 weitere 50 ccm Essigester hinzu, schließt die Hähne 1 und 4 und schüttelt wieder kräftig durch. Nach Oeffnen von 4 läßt man aus der Kugel B die wässerige Schicht in ein Becherglas von etwa 100 ccm Inhalt ablaufen, aber nur so weit, daß noch nichts von der Essigesterschicht mit fortgeht.

Sodann werden die beiden Auszüge in A und B in einem Tropftrichter von etwa 300 ccm Inhalt vereinigt, mit wenig Essigester nachgespült, die salzsaure Lösung aus dem Becherglase wieder in die obere Kugel A gegeben und weitere zwei Male mit je 50 ccm Essigester in gleicher Weise wie vorher ausgeschuttelt.

Die beiden letzten Ausschüttlungen werden zu den beiden ersten im Tropftrichter befindlichen hinzugegeben und die Essigesterauszüge zusammen 3mal mit je 10 ccm Wasser ausgeschüttelt. Dies hat den Zweck, Eisensalze, welche etwa mit in die Essigesterschicht übergingen, daraus wieder auszuwaschen Da aber anderseits hierbei auch Gerbsäure wieder in das Wasser übergeht, muß der wässerige Auszug noch einmal mit 30 ccm Essigester ausgeschüttelt werden. Diese kleine Menge Essigester wird nunmehr mit der übrigen Lösung vereinigt, in einer Platinschale auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, der Rückstand mittels Alkohols in einen gewogenen Tiegel übergeführt, eingedampft, mit Aether versetzt und wieder eingedampft. Zum Schluß wird 4 Stunden bei 140° getrocknet.

Auf diese Weise wurden folgende Zahlen erhalten:

Tabelle 1

Ausschüttlung von Gerb- und Gallussäure nach Finkener.

Nr des Versuchs	Stoff	Einwage auf 1 Liter g	Gefunden g	Fehler %
1	Gerbsäure	30	30,16	+0,53
2	Gerbsäure	30	30,13	+0,43
3	Gallussäure	5,70	5,53	−2,98
4	4/5 Gerb- und 1/5 Gallussäure	32	31,53	−1,47
5	4/5 Gerb- und 1/5 Gallussäure	32	31,35	−2,03

Auf die Versuche 1 und 2, welche zu hohe Werte lieferten, wird später eingegangen werden (S 72) In den übrigen Fällen wurden zu niedrige Zahlen gefunden, wobei der Fehler im Höchstfalle etwa 3% des Wertes betrug.

Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens zeigte sich, daß der Verlust nicht auf mangelhaftes Ausschütteln zurückzuführen war, denn die nach dem Behandeln mit Essigester abgelassene salzsaure Schicht zeigte keine Reaktion auf Gerb- und Gallussäure Wohl aber ließ sich stets in dem wässerigen Auszuge nach dem Auswaschen der vereinigten Essigesterlösung Gerbsäure nachweisen[1]). Dies erscheint theoretisch auch ohne weiteres leicht verständlich.

Die Säuren sind sowohl in Wasser wie in Essigester löslich. Nach dem Verteilungssatze von Berthelot-Nernst verteilt sich in solchem Falle der zu prüfende Stoff in den beiden Lösungsmitteln im Verhältnis der maximalen Löslichkeiten. Da bei der Gerbsäure die Löslichkeit nach einigen von mir ausgeführten Versuchen bei Zimmerwärme in Wasser etwa 6—8mal größer als in Essigester ist, muß naturgemäß etwas von der Säure in Wasser gelöst bleiben und so einen kleinen Verlust bedingen. Dazu kommt noch, daß der Essigester selbst in Wasser nicht unlöslich ist und daher der dieser gelösten Menge Ester entsprechende Anteil der Säure ebenfalls in das Wasser übergeht. Bei dem ursprünglichen Ausschütteln der salzsauren Lösung dagegen kommen diese Verhältnisse nicht so in Betracht, weil die Löslichkeit der Säuren in wässeriger Salzsäure nach den bekannten Sätzen über Dissoziations- und Löslichkeitsbeeinflussung erheblich geringer ist als in reinem Wasser, und auch der Essigester selbst in wässerigen Lösungen sich weniger leicht auflöst als in Wasser allein.

Das Ausschütteln der Essigesterauszüge mit Wasser bildet also eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Gerb- und Gallussäure nach dem hier beschriebenen Verfahren. Jedoch läßt sich der hierdurch bedingte Verlust auf Grund der obigen Betrachtungen leicht vermeiden, wenn man statt reinen Wassers zum Auswaschen der Essigesterauszüge Salzlösungen verwendet. Bei den ersten Versuchen dieser Art wurde halbgesättigte Kochsalzlösung benutzt (aus der gesättigten Lösung würde die Salzsäure, welche mit in den Essigester übergegangen ist, festes Chlornatrium ausscheiden). Bei den später zu beschreibenden Versuchen mit Eisensalzen ergab sich jedoch, daß aus gewissen Gründen, von denen im folgenden noch die Rede sein wird, die Anwendung von Chlorkalium der Benutzung

[1]) Die Prüfung wurde mit Eisenchlorid + Eisenvitriol ausgeführt. Da in salzsaurer Lösung gerbsaures Eisen nicht beständig ist, wird nach dem Zusatz der Eisensalze mit Natriumkarbonat versetzt. Bei Gegenwart von Gerb- und Gallussäure ist der entstehende Niederschlag blauschwarz gefärbt.

von Kochsalz vorzuziehen sei. Es gelangte daher für alle späteren Versuche stets Chlorkalium in halbgesättigter Lösung zur Verwendung. Hierdurch gelingt es, sämtliches Eisensalz der Essigesterlösung zu entziehen, während anderseits keine nachweisbare Menge von Gerb- und Gallussäure in die wässerige Schicht übergeht und auch der Essigester selbst vollständig „ausgesalzen" wird.

Auf diese Weise wurden aus 10 ccm einer Lösung, welche Gallus- und Gerbsäure etwa in dem bei Tinten üblichen Mengenverhältnisse enthielt, 0,2784 bezw. 0,2790 g der beiden Säuren (wasserfrei) gefunden, während durch direktes Eindampfen von 10 ccm derselben Lösung nach dem in gleicher Weise vorgenommenen Trocknen 0,2782 g erhalten wurden. Das Verfahren liefert also bei Benutzung des erwähnten kleinen Kunstgriffes für die reinen Stoffe quantitative Ergebnisse.

Die weiteren Versuche wurden bei Gegenwart von Eisensalzen[1]) ausgeführt, und zwar wurde zunächst der Einfluß der Konzentration der zuzusetzenden Säure ermittelt. Hierbei war von vornherein zu erwarten, daß das Ausschütteln mit Essigester umso vollständiger erfolgen würde, je kleiner die Löslichkeit der Gerb- und Gallussäure in der wässerigen Schicht, d. h. je stärker die angewandte Mineralsäure sein würde. Bei Verwendung von Salzsäure ist jedoch zu bemerken, daß die Oxydation des Eisenoxydul- zum Eisenoxydsalz umso leichter erfolgt, je stärker die Salzsäure ist, während Schwefelsäure merkwürdigerweise gerade das umgekehrte Verhalten aufweist. Je mehr Eisensalz aber oxydiert ist, umso mehr geht auch in die Essigesterschicht mit über. Die Anwendung rauchender Salzsäure ist aus diesem Grunde zu vermeiden.

Bessere Ergebnisse wären mit Schwefelsäure zu erwarten gewesen. Es stellte sich aber heraus, daß in diesem Falle die Trennung der schwefelsauren Lösung von der Essigesterschicht immer nur sehr unvollkommen gelang, so daß stets Verluste eintraten. Um nur ein Beispiel herauszugreifen, wurden aus 10 ccm einer Lösung, welche 24,260 g Gerbsäure und 6,0072 g Gallussäure, also 30,2712 g des Gemisches im Liter enthielt, auf diese Weise 0,2869 g statt 0,3027 g erhalten. Daher ist die Anwendung von Salzsäure von 20—25 % HCl-Gehalt vorzuziehen. Dann muß aber stets darauf Rücksicht genommen werden, daß wägbare Mengen von Eisenoxydsalz in den Essigester mit übergehen.

[1]) Hinrichsen, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 24 (1906) 287

Schüttelt man die Essigesterauszüge nachher, der ursprünglichen Vorschrift der ehemaligen Kgl. Chemisch-Technischen Versuchsanstalt entsprechend (vergl. S. 66) mit Wasser aus, so geht wohl die Hauptmenge des Eisens in das Wasser über, gleichzeitig aber, wie vorher ausgeführt, auch Gerb- und Gallussäure. Schüttelt man, um letztere zurückzugewinnen, den wässerigen Auszug mit Essigester, so geht nach dem Verteilungssatz von Berthelot und Nernst auch Eisensalz wieder mit hinüber, während eine merkliche Menge der beiden Sauren in der wässerigen Schicht verbleibt und dadurch eine zu niedrige Zahl bedingt. So wurden z. B. bei Gegenwart von Oxydulsalz aus 10 ccm der Säurelösung 0,2986 g statt der eingewogenen 0,3027 g erhalten.

Noch ungünstiger gestalten sich die Verhaltnisse, wenn man von vornherein Eisenoxydsalz hinzugibt. Ein Versuch mit Ferrisulfat ergab aus 10 ccm nur 0,2920 g Gerb- und Gallussäure, welche nach dem Glühen einen Rückstand von 0,0041 g Eisenoxyd hinterließen.

Die Anwesenheit von Eisen in der Essigesterschicht ist leicht daran zu erkennen, daß beim Hinzufügen von Wasser an der Trennungsfläche die blauschwarze Färbung des gerbsauren Eisenoxyds bezw. Eisenoxydoxyduls auftritt.

Wie bereits hervorgehoben, läßt sich nun diese Fehlerquelle bei Verwendung von Salzlösungen an Stelle des reinen Wassers vermeiden. Hierbei folgte aus zahlreichen Versuchen, daß das Eisen durch halbgesättigte Chlorkaliumlösung viel schneller vollständig der Essigesterschicht entzogen wird als durch die entsprechende Chlornatriumlösung. Bei Anwendung von Chlorkalium genügt im allgemeinen ein 2—3maliges Auswaschen zur vollständigen Entfernung des Eisens, während mit Chlornatrium stets wenigstens 4mal ausgewaschen werden mußte, bis in der Lösung kein Eisen mehr nachweisbar war. Dies mag vielleicht mit der Tatsache in Zusammenhang stehen, daß Eisenchlorid mit Chlorkalium ein Doppelsalz[1]) gibt, das Eisen also gewissermaßen fester gehalten wird als im Falle des Chlornatriums, wo eine derartige Verbindung nicht entsteht.

Da bei dem Auswaschen mit Chlorkaliumlösung gleichzeitig der Essigester, sowie die Gerb- und Gallussäure vollständig ausgesalzen wird, ist es nicht nötig, den wässerigen Auszug noch einmal mit Essigester zu behandeln. Jedoch dürfte es sich, um ganz sicher zu sein, im allgemeinen empfehlen, einige Tropfen der wässerigen Schicht jedesmal mit Ferrocyankalium auf Eisen, mit Eisenchlorid, Ferrosulfat

[1]) Vergl. Hinrichsen u. Sachsel, Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle, Zeitschr f. physik. Chem. 50 (1904) 81

und Natriumkarbonat in der früher angegebenen Weise auf Gerb- und Gallussäure zu prüfen.

Die so erhaltenen Zahlen, auf wasserhaltige Gerb- und Gallussäure berechnet, weichen von den theoretisch zu erwartenden Werten stets ein wenig nach oben ab.

Bei den folgenden Versuchen wurden je 10 ccm der Lösung von Gerb- und Gallussäure (30,27 g im Liter) mit 10 ccm der Eisensalzlösungen versetzt und nach dem Ausschütteln mit Essigester mit halbgesättigter Chlorkaliumlösung ausgewaschen. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2.

Ausschütteln von Gerb- und Gallussäure bei Gegenwart von Eisensalzen.

Nr. des Versuchs	Einwage an Gerb- und Gallussäure g	Zugesetzte Stoffe	Gefunden Gerb- und Gallussäure g
1	0,3027	Eisenvitriol	0,3049
2	0,3027	Eisenvitriol	0,3029
3	0,3027	Eisenvitriol und Ferrisulfat	0,3073
4	0,3027	Eisenvitriol und Eisenchlorid	0,3093
5	0,3027	Eisenvitriol und Eisenchlorid	0,3091

Um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, woher es käme, daß die gefundenen Werte sowohl der Versuche 1 und 2 der Tabelle 1, wie auch der Tabelle 2 nach oben abwichen, wurden weitere Versuche darüber angestellt, ob und inwieweit Aenderungen der Trockenzeiten und Trockentemperaturen auf das Endergebnis von Einfluß sein können. Hierbei wurden die in der Tabelle 3 S. 73 angeführten Zahlen gefunden[1]).

Aus den dort mitgeteilten Zahlen geht gleichmäßig hervor, daß nach 3—4stündigem Trocknen bei 140° der höchste Endwert erreicht ist. Längeres Trocknen bewirkt keine weitere Gewichtsabnahme.

Etwas abweichende Ergebnisse erhält man jedoch beim Trocknen derselben Stoffe, wenn man sie vorher, wie im Laufe der Tintenprüfung erforderlich, mit Essigester, Alkohol und Aether behandelt. Hierbei findet man in der Regel kleinere Werte für den Wassergehalt,

[1]) Rothe u. Hinrichsen, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 24 (1906), 283.

Tabelle 3.

Einfluß von Trockendauer und -temperatur auf den Wasserverlust von Gerb- und Gallussäure.

Substanz	Einwage g	Trockentemperatur °	Wasserverlust in % nach ½ Stunde	1 Stunde	3 Stunden	4 Stunden	6 Stunden
Gerbsäure	1,0003	120	10.36	10,36	10,31	—	—
		140	10,45	10,53	10,57	10,57	10,57
	1,0087	120	10,44	10,44	10,36	—	—
		140	10,48	10,59	10,61	10,61	10,61
Gallussäure	1,1498	120	5,01	5,01	5,01	—	—
		140	5,01	5,04	5,04	5,04	5,04
	1,0139	120	5,02	5,02	5,02	—	—
		140	5,22	5,28	5,28	5,28	5,28

da stets hartnäckig etwas Alkohol zurückgehalten wird. Dies geht aus den folgenden in Tabelle 4 zusammengestellten Versuchen hervor[1]):

Tabelle 4.

Trocknen von Gerb- und Gallussäure.

Stoff	Einwage g	Trockentemperatur °	Wasserverlust in % nach ½ Stunde	1 Stunde	3 Stunden	4 Stunden	6 Stunden
Gerbsäure (gelöst in 5 ccm Alkohol und 5 ccm Essigester)	0,2997	120	5,01	5,41	5,91	—	—
		140	5,91	6,40	—	6,84	7,17
	0,3027	120	5,09	5,35	5,75	—	—
		140	6.24	6,74	—	6,97	6,97
Gallussäure (behandelt wie oben)	0,3006	120	4,03	4,03	4,09	—	—
		140	4,09	4,09	4,09	4,09	4.09
	0,3007	120	4,36	4,39	4,46	—	—
		140	4,46	4,46	—	4,46	4,53
4/5 Gerb- und 1/5 Gallussäure (behandelt wie oben)	0,3559	120	6,46	6,66	6,86	—	—
		140	7,11	7,59	—	7,64	7,64
	0 3578	120	5,56	5,76	6,24	—	—
		140	6,40	6,85	—	7,07	7.38
Gerbsäure (gelöst in 10 ccm Alkohol und 10 ccm Essigester, behandelt mit 5 ccm Aether)	1,0020	120	6,03	6,88	7,76	—	—
		140	7,99	8,11	—	8,63	8,68
	1,0037	120	5,11	7,07	7,92	—	—
		140	8,43	8,57	—	8,84	8,84
Gallussäure (auf gleiche Weise behandelt)	1,0027	120	3,64	3,66	3,74	—	—
		140	3,79	3,81	—	3,81	3,84
	1,0012	120	4,12	4.16	4,27	—	—
		140	4,12	4,17	—	4,25	4,25
4/5 Gerb- und 1/5 Gallussäure (auf gleiche Weise behandelt)	1,0069	120	4,73	5,46	5,91	—	—
		140	5,97	6,13	—	6,51	6,59
	1,0065	120	4,38	5,36	5,63	—	—
		140	5,75	5,83	—	6,21	6,25

[1]) Rothe u. Hinrichsen, Mitteil. d Kgl. Materialprüfungsamtes 24 (1906), 284.

Aus diesen Werten ergibt sich, daß der Trockenverlust stets kleiner gefunden wird, als dem tatsächlichen Wassergehalt entspricht. Die Bestimmung der Gerb- und Gallussäure muß daher unter diesen Bedingungen stets etwas zu hohe Gehalte liefern.

Es liegt nahe, diesen Fehler dadurch zu vermeiden, daß man den nach dem Verjagen des Essigesters verbleibenden Rückstand mit Wasser statt mit Alkohol aufnimmt. In der Tat werden in diesem Falle richtigere Werte erhalten, wie aus der folgenden Tabelle 5 hervorgeht [1]).

Tabelle 5

Wassergehalt von Gerb- und Gallussäure nach dem Aufnehmen des Essigesterrückstandes mit Wasser.

Nr. des Versuchs	Stoff	Einwage g	Gewichtsverlust g	Prozent Gefunden	Prozent Berechnet
1	Gerbsäure, unmittelbar bei 140° getrocknet	0,3306	0,0346	10,46	—
2	Desgleichen	0,4646	0,0484	10,42	—
3	Desgleichen nach dem Versetzen mit 10 ccm Essigester, Eindampfen und Behandeln mit 10 ccm Wasser	0,2974	0,0322	10,83	—
4	Desgleichen	0,3396	0,0362	10,66	—
5	Gallussäure, unmittelbar getrocknet	0,2808	0,0130	4,63	—
6	Desgleichen	0,1604	0,0074	4,61	—
7	Desgleichen behandelt wie 3	0,1503	0,0072	4,79	—
8	Desgleichen	0,2995	0,0143	4,77	—
9	Gerbsäure + Gallussäure unmittelbar getrocknet	0,2576 + 0,1182	0,0809	8,22	8,62
10	Desgleichen	0,2502 + 0,1148	0,0304	8,33	8,60
11	Desgleichen behandelt wie 3	0,2466 + 0,1136	0,0330	9,16	8,61
12	Desgleichen	0,2468 + 0,1328	0,0340	8,95	8,38

Für die in der letzten Reihe angegebenen berechneten Prozentgehalte wurde als Wassergehalt der Gerbsäure das Mittel aus Versuch 1 und 2, also 10,44 %, für Gallussäure das Mittel aus Versuch 5 und 6, also 4,62 %, zu Grunde gelegt.

Um ferner festzustellen, ob beim Eintrocknen verdünnter Gerbsäurelösungen auf dem Dampfbade etwa Gerbsäure mit den Wasserdämpfen flüchtig sei, wurden in zwei weiteren Versuchen

[1]) Hinrichsen, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 24 (1906), 290.

abgewogene Mengen Gerbsäure mit je 100 ccm Wasser versetzt und nach dem Eindampfen getrocknet. Hierbei wurde gefunden [1]):

Tabelle 6.
Verflüchtigung von Gerbsäure mit Wasserdampf.

Stoff	Einwage g	Gewichtsverlust g	Prozent
Gerbsäure	0,6420	0,0666	10,37
Gerbsäure	0,5360	0,0539	10,06

Die Zahlen stimmen mit den durch unmittelbares Trocknen der Gerbsäure erhaltenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen gut überein.

Das Aufnehmen des Essigesterrückstandes mit Wasser kann noch bequemer gestaltet werden, wenn man den Essigester nicht in offener Schale auf dem Wasserbade, sondern im luftverdünnten Raume bei etwa 50° abdestilliert. Während früher häufiger geringe Verharzungen des Rückstandes zu beobachten waren, die die Wasserlöslichkeit des Rückstandes mitunter herabsetzten, erhält man auf diese Weise stets klare Lösungen. Zugleich wird hierdurch erreicht, daß die Hauptmenge des Essigesters zurückgewonnen wird, während gleichzeitig die Feuergefährlichkeit, die gelegentlich zu kleineren Explosionen geführt hatte, sehr vermindert ist [2]).

Durch die erwähnten geringfügigen Veränderungen liefert also das Essigesterverfahren zur Ermittlung des Gehaltes an Gerb- und Gallussäure in Tinten zufriedenstellende Ergebnisse.

Es blieb demnach nur noch übrig, den Einfluß der sonstigen bei der Tintenfabrikation benutzten Stoffe, zumal der organischen, auf die nach dem Ausschüttelverfahren gefundenen Werte zu bestimmen.

Von solchen organischen Zusätzen, für die von vornherein Löslichkeit in Essigester und somit Beeinflussung der Analysenergebnisse anzunehmen war, kommen in erster Linie Gummi arabicum, Glycerin und Karbolsäure in Betracht, die wohl nur selten in einer Tinte fehlen. Es wurden infolgedessen die früher beschriebenen Ver-

[1]) Hinrichsen, Mitteil. d Kgl. Materialprüfungsamtes 24 (1906), 291.

[2]) Unter diesen Umständen genügt bereits 1stündiges Erhitzen auf 105 bis 110° zum vollkommenen Trocknen des Rückstandes.

suche zur Ermittlung der Gerb- und Gallussäure bei Gegenwart der genannten Zusatzstoffe wiederholt. Die angewendeten Mengen richteten sich nach den Durchschnittsgehalten in Handelssorten von Tinten.

Vom Gummi arabicum gelangten je 10 ccm einer Lösung, welche 11,3456 g im Liter enthielt, zur Verwendung. Nachdem in Vorversuchen festgestellt war, daß beim Ausschütteln dieser Lösung mit Essigester nach dem Verdampfen des letzteren ein geringer Rückstand hinterblieb, der Stoff also zum Teil in den Essigester überging, wurden 10 ccm der auch zu den früheren Versuchen benutzten Lösung von 30,27 g Gerb- und Gallussäure im Liter mit Ferrosulfatlösung und Gummiarabicumlösung versetzt, 10 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und 4mal mit je 50 ccm Essigester ausgeschüttelt. Die Essigesterauszüge wurden sodann vereinigt, wie früher beschrieben, mit halbgesättigter Chlorkaliumlösung ausgewaschen, eingedampft und der Rückstand 4 Stunden auf 140° erwärmt (siehe S. 74). Es wurden statt 30,27 g im Liter 31,06 g Gerb- und Gallussäure (auf wasserhaltige Stoffe berechnet) erhalten. Es gehen also merkliche Mengen von Gummi arabicum in den Essigester mit über. Der gefundene Wert für Gerb- und Gallussäure wird daher etwas zu hoch erscheinen.

In gleicher Richtung wirkt auch das Glycerin, welches im Betrage von etwa 0,5 % in der Tinte sich findet. Bei Verwendung von 10 ccm einer 10%igen Glyzerinlösung beträgt der Höhergehalt im Schlußergebnis sogar im Durchschnitt 1,3 g auf 30 g im Liter.

Die übrigen Zusätze werden nicht in so großen Mengen angewandt, daß ihre Anwesenheit die Analyse wesentlich beeinflussen könnte. So geht zwar Phenol, welches zu etwa 0,1 % zur Vermeidung von Pilzbildung zugesetzt wird, unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen in die Essigesterschicht mit über, verflüchtigt sich jedoch beim Abdampfen des Lösungsmittels und dem darauf folgenden Entwässern der Gerb- und Gallussäure anscheinend vollständig, so daß die Zuverlässigkeit des Verfahrens hierdurch nicht beeinträchtigt wird.

Dagegen werden die Farbstoffe zum kleinen Teil mit ausgeschüttelt und beeinflussen daher ebenfalls den Endwert

Es ist wesentlich, daß sämtliche genannten Stoffe in gleicher Richtung wirken und das Endergebnis zu hoch erscheinen lassen.

Die gefundenen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 7, S. 77 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Ausschüttlung von Gerb- und Gallussäure bei Gegenwart organischer Stoffe.

Nr. des Versuchs	Zugesetzte Stoffe	Einwage an Gerb- und Gallussäure g	Gefundene Gerb- und Gallussäure g
1	Gummi arabicum	0,3027	0,3160
2	Gummi arabicum	0,3027	0,3053
3	Glycerin	0,3027	0,3169
4	Glycerin	0,3027	0,3158
5	Karbolsäure	0,3027	0,3000
6	Karbolsäure	0,3027	0,3035

Um sicher zu sein, daß nicht etwa eine beträchtliche Menge [G]erb- und Gallussäure durch solche organische Stoffe ersetzt ist, [w]elche in Essigester löslich sind, erscheint es also durchaus er[fo]rderlich, noch ein Vergleichsverfahren zu besitzen, welches die in [de]m Trockenrückstande wirklich vorhandene Gerb- und Gallussäure [w]enigstens angenähert zu bestimmen erlaubt.

2. Titration mit Kupfersulfat.

Zum Zwecke der Nachprüfung des Essigesterrückstandes läge es [a]m nächsten, das getrocknete Gemisch der Säuren, wie es am Schluß [de]r Analyse erhalten wird, mit Wasser aufzunehmen und mit einer [La]uge zu titrieren. Jedoch würden auf diese Weise auch andere Säuren [mi]tbestimmt werden. Ferner sind die Gerb- und Gallussäure, [zu]mal die letztere, in alkalischer Lösung außerordentlich un[be]ständig und leicht oxydierbar, so daß auf diesem Wege keine [ei]nwandfreien Ergebnisse zu erzielen sind.

Infolgedessen ist man zur Zeit auf die Fällungsreaktionen [an]gewiesen, welche Erdalkali- oder Schwermetallsalze in den [Lö]sungen von Gerb- und Gallussäure hervorrufen. Hierüber liegen in [de]r Literatur bereits mehrere Vorschläge vor[1]).

Schon im Jahre 1866 verwandte Fleck[2]) die Bildung des [Ku]pfersalzes zur gewichtsanalytischen Bestimmung der

[1]) Hinrichsen u. Kedesdy, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 25 [(19]07), 43. Vergl. S. 64, 65.

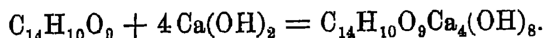
[2]) Fleck, Zeitschr. f. anal. Chem. 5 (1866) 6, 234.

beiden Säuren, indem er die Lösung der Gerb- und Gallussäure mit Kupferacetat fällte. Das Kupfertannat ist in verdünnter Essigsäure praktisch unlöslich, ebenso das Gallat. Der Niederschlag wird abfiltriert und nach dem Glühen zur Wägung gebracht. Für die Berechnung der Säuren gibt Fleck das Verhältnis: CuO : Gerbsäure = 1 : 1,304 an, das sich im Mittel aus seinen Versuchen ergab.

Löwe[1]) benutzte 1873 die Fällung der Säuren als Bleisalze. Zu diesem Zwecke wurde Bleiacetat in 90%igem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, die alkoholische Lösung der Säuren hinzugefügt und der entstehende Niederschlag nach dem Absetzen bei 120° getrocknet. Als theoretischen Wert gibt Löwe einen Gehalt von 67,56% PbO an.

Im Jahre 1895 schlug Dreaper[2]) vor, das gewichtsanalytische Verfahren der Fällung des Kupfersalzes nach Fleck durch ein Titrationsverfahren zu ersetzen. Als Kupfersalz wurde an Stelle des Acetates das leichter lösliche Sulfat verwandt. Die freie Schwefelsäure wurde durch Zusatz von Baryumkarbonat neutralisiert, der Endpunkt der Einwirkung durch Tüpfelreaktion mit Ferrocyankalium ermittelt. Neuerdings veröffentliche Dreaper[3]) ferner eine Abhandlung, in der diese volumetrische Bestimmungsweise folgendermaßen abgeändert war: Die Lösung der Säuren wurde mit einem Ueberschuß von Calciumkarbonat zum Sieden erhitzt und wieder abgekühlt. Sodann wurde die Titration mit konzentrierter Kupfersulfatlösung, (50 g CuO = etwa 178 g des wasserhaltigen Salzes im Liter), vorgenommen. Zur Ausführung der Tüpfelprobe brachte Dreaper einen Tropfen des Niederschlages auf eine doppelte Lage Filtrierpapier und prüfte auf der Rückseite des zweiten Filters mit Ferrocyankalium auf Rotfärbung

Parker und Payne[4]) endlich fällen die Säuren mit einem gemessenen Ueberschuß von 1/5-normaler Calciumhydroxydlösung und titrieren den Ueberschuß des Kalks mit Salzsäure zurück. Die Bindung des Kalkes soll im Sinne der Gleichung erfolgen:



$$C_{14}H_{10}O_9 + 4\,Ca(OH)_2 = C_{14}H_{10}O_9Ca_4(OH)_8.$$

[1]) Löwe, Zeitschr. f. anal Chem. 12 (1873) 128.

[2]) Dreaper, Zeitschr. f. anal Chem 34 (1895) 106.

[3]) Dreaper, Chem. News 90 (1904) 111. Vergl. Fernau, Pharm. Post 39 (1906) 87; Trotman u. Hackford, Journ. Soc. Chem Ind 24 (1905) 1096.

[4]) Parker u. Payne, Journ. Soc. Chem. Ind. 23 (1904) 648; Chem Zentralbl. 1904 II, 859.

Gegen dieses Verfahren wenden Procter und Bennett[1]) ein, aß die Zusammensetzung des Calciumsalzes je nach den Versuchsedingungen, vornehmlich je nach der Temperatur, stark veränderlich t. Der Hauptgrund hierfür liegt wieder in der bereits anfangs erähnten leichten Oxydierbarkeit der Säuren in alkalischer Lösung.

Die im Kgl. Materialprüfungsamte angestellten Versuche betätigen die Ergebnisse von Procter und Bennett durchaus. Weder ı wässeriger, noch in alkoholischer Lösung, welche letztere ır Verringerung der Oxydation zur Verwendung kam, konnten mit alciumhydroxydlösung einwandfreie Werte erhalten weren. Auch Baryumhydroxyd verhielt sich nicht anders.

Bei der Nachprüfung der Fällungen mit Schwermetallsalzen urde auch Silber in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Aber uch in diesem Falle, z. B. bei der Einwirkung von feuchtem Silberxyd auf die Lösung der Säuren, trat in erster Linie die oxydierende Virkung störend hervor. Dagegen ließen sich mit Kupfersalzen essere Ergebnisse erzielen.

Das von Dreaper angegebene Verfahren konnte freilich nicht ı der ursprünglichen Form angewendet werden. Beim Erhitzen der ösung der Säuren mit Calciumkarbonat tritt, vielleicht ebenfalls inılge geringer Alkalität, eine Veränderung der Lösung ein, die je ach Zeitdauer und Höhe der Erhitzung zu abweichenden Zahlen ihrt. Zudem ist trotz der Stärke der Kupfersulfatlösung das Ende er Tüpfelreaktion sehr schwer zu erkennen, da nach einigen Minuten ets wieder alles Kupfer verbraucht ist, dann also auch mit einer euen Probe der letzten Lösung keine Rotfärbung mehr mit Kaliumerrocyanid zu beobachten ist. Erst bei verhältnismäßig großem Jeberschuß von Kupfersulfat tritt dauernde Rotfärbung ein. Jeberhaupt zeigt sich die Reaktion bei den angewandten Konzenrationsverhältnissen nur bei einem Ueberschuß von 0,2—0,5 ccm der Kupfersalzlosung, nicht etwa auf einzelne Tropfen genau.

Dagegen lassen sich übereinstimmende Werte erhalten, venn man in folgender Weise verfährt[2]): Die zu untersuchende ösung der Gerb- und Gallussäure wird in der Kälte mit genügend alciumkarbonat und einem Ueberschuß der Kupfersulfatlösung ersetzt Darauf wird mit einer Lösung von reiner Gerbsäure

[1]) Procter u. Bennett, Journ. Soc Chem. Ind. 25 (1906) 251; Chem. entralbl. 1906 I, 1577. Vergl Bógh, Collegium 1904, 301.

[2]) Hinrichsen u. Kedesdy, Mitteil. d. Kgl Materialprüfungsamtes 25 1907), 45.

von bekanntem Gehalte zurücktitriert. Unter diesen Versuchsbedingungen läßt sich das Ende des Vorganges gut mit Hilfe der Tüpfelreaktion erkennen. Wesentlich ist, daß zur Ausführung der Reaktion starkes Filtrierpapier verwandt und der Niederschlag nicht auf das Papier gepreßt wird. Sonst geht leicht etwas von der Fällung durch das Filter hindurch und gibt durch Umsetzung mit Ferrocyankalium noch Rotfärbung, wenn schon Gerbsäure in genügender Menge zugesetzt war.

Bei Innehaltung der oben genannten Bedingungen wurden die in Tabelle 8 (S. 81) angegebenen Werte erhalten. Ihre Uebereinstimmung erscheint für den Zweck der Kontrolle der direkten Wägung der getrockneten Säuren genügend unter der Voraussetzung, daß in den Essigesterauszügen nur noch Stoffe in Frage kommen, die mit Kupfersulfat keine Fällung geben.

Zur Verwendung gelangte eine Lösung von 25 g Gerbsäure (Kahlbaumsches Präparat) in 1 Liter. Versuche mit verschieden starken Kupfersulfatlösungen zeigten, daß der von Dreaper angegebene Gehalt von 178 g des kristallisierten Salzes im Liter unnötig hoch war. Bei einer Menge von 50 g des Salzes im Liter war der Endpunkt der Reaktion schwer zu erkennen. Infolgedessen wurde für die endgültigen Versuche eine Lösung von 100 g des wasserhaltigen Kupfersulfates benutzt.

In der folgenden Uebersicht der bei Zimmerwärme ausgeführten Versuche[1]) (Tabelle 8, S. 81) enthält die 2. Spalte die Menge der angewandten Gerbsäurelösung in Kubikzentimetern, die 3. die nach Zusatz des Calciumkarbonates hinzugefügte Menge des Kupfersulfates in Kubikzentimetern der Lösung, die 4. die zur Rücktitration erforderliche Menge Gerbsäure, die letzte endlich die auf 10 ccm der Kupfersulfatlösung verbrauchte Menge der Gerbsäurelösung in Kubikzentimetern.

Wie aus den dort angeführten Zahlen hervorgeht, betragen die größten Abweichungen vom Mittelwerte nur etwa 3 % des Wertes. Das Verfahren würde also in der abgeänderten Form dem gewünschten Zwecke der Kontrolle der auf anderem Wege ermittelten Gehalte an Gerb- und Gallussäure genügen, wenn die mit Gallussäure erhaltenen Zahlen annähernd mit den oben mitgeteilten Ergebnissen übereinstimmten. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie aus den Zahlen der Tabelle 9 auf folgender Seite hervorgeht

[1]) Hinrichsen u. Kedesdy, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 25 (1907), 46.

Tabelle 8.

Titration der Gerbsäure mit Kupfersulfat

Nr. des Versuchs	Gerbsaure ccm	Kupfersulfat ccm	Verbrauchte Gerbsäure ccm	Gerbsäure auf 10 ccm Kupfersulfat ccm
1	—	14,90	37,8	25,3
2	—	10,00	26,05	26,05
3	—	10,00	24,6	24,6
4	—	10,00	25,3	25,3
5	—	10,00	25,6	25,6
6	—	16,10	40,65	25,3
7	—	15,00	37,8	25,2
8	—	8,65	21.8	25,2
9	15	10,00	10,6	25,6
10	15	15,00	22,8	25,2
11	10	10,05	15,7	25,6
12	12	10,00	13,0	25,0
13	16,1	12,50	15,5	25,3
14	16,1	10,00	9,0	25,1

Verwandt wurde eine Gallussäurelösung von etwa 12 g im Liter, e Kupfersulfatlösung von 100 g im Liter und eine Gerbsäurelösung 1 25 g im Liter. Hierbei ergaben sich die Werte:

Tabelle 9.

Titration der Gallussäure mit Kupfersulfat.

r des rsuchs	Angewandte Gallussäure ccm	Angewandte Kupfersulfatlösung ccm	Verbrauchte Gerbsäure ccm	Gallussäure auf 10 ccm Kupfersulfat ccm	Gerbsäure, die 1 g Gallussäure entsprechen g
1	25	16,2	19,7	29,7	1,8
2	25	15,1	17,95	31,2	1,7
3	25	15,0	17.25	30,5	1.7

Der Berechnung der in den beiden letzten Spalten angegebenen rhältnisse ist das Mittel aus den Ergebnissen der Tabelle 8 zu unde gelegt, wonach 10 ccm der Kupfersulfatlösung 25,3 ccm der rbsäurelösung entsprechen. Durch Abziehen der zur Rücktitration brauchten Gerbsäuremenge von der dem angewandten Kupfersulfat sprechenden Anzahl Kubikzentimeter erhält man die Kubikzenti-

meter Gerbsäure, welche der angewandten Menge Gallussäure gleich wertig sind. Zu dem gleichen Ergebnis wie oben führen auch d folgenden Versuche, bei denen eine Gerbsäurelösung von etwa 50 g i Liter zur Verwendung gelangte Hierbei wurden die Zahlen gefunden

Tabelle 10.

Versuche mit konzentrierter Gerbsäurelösung.

Nr des Versuchs	Angewandte Gallussäure ccm	Angewandtes Kupfersulfat ccm	Verbrauchte Gerbsäure ccm	Gallussäure auf 10 ccm Kupfersulfat ccm	Gerbsäure, die 1 g Gallu säure entsprechen g
1	10	8,5	6,4	28,9	1,8
2	10	10	8,06	27,6	1,9

Für die Berechnung der in der letzten Spalte angeführten Wert wurde als Mittel aus mehreren Versuchen für den Titer der Gerb säure gegen Kupfersulfat angenommen, daß 10 ccm des letztere 12,7 ccm der Gerbsäurelösung entsprechen.

Tabelle 11

Titerstellung der konzentrierten Gerbsäurelösung.

Nr des Versuchs	Kupfersulfatlösung ccm	Gerbsäurelösung ccm
1	10	12,8
2	10	12,5
3	10	12,7

Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen folgt, daß Gallus säure annähernd doppelt so viel Kupfersalzlösung verbrauch wie die gleiche Gewichtsmenge Gerbsäure. Dies ließe sich er klären, wenn sich vornehmlich nur die Karboxylgruppe mit den Kupfersalz umsetzen würde. Wenn die Gerbsäure ein Anhydrid de Gallussäure darstellt, welches durch Wasserentziehung aus eine Karboxyl- und einer Hydroxylgruppe im Sinne der Gleichung

$$C_6H_2(OH)_3COOH + (OH)_3C_6H_2COOH = C_6H_2(OH)_3COOC_6H_2(OH)_2COOH + H_2O$$

sich bildet, so ist zu erwarten, daß 2 Mol. Gallussäure doppel

so viel Kupfer binden, als ein daraus durch Wasserabspaltung entstehendes Molekül Gerbsäure.

Daß der Wert des Verhältnisses tatsächlich etwas kleiner ist als 2, hängt wohl in erster Linie mit der leichten Oxydierbarkeit der Gallussäure zusammen, ferner damit, daß das Aequivalentgewicht der Gerbsäure infolge des Austritts von einem Molekül Wasser nicht genau doppelt so groß wie das der Gallussäure, sondern etwas kleiner ist.

Jedenfalls geht aus den angeführten Zahlen hervor, daß die bisherigen Literaturangaben, wonach Gerb- und Gallussäure sich gegen Kupfersalze in gleicher Weise verhalten, nicht aufrecht zu erhalten sind.

Um die Oxydation der Gallussäure zu vermindern, wurden sodann mehrere Versuche in alkoholischen Lösungen verschiedener Gehalte mit Kupfersulfat und -acetat durchgeführt, ohne daß jedoch bessere Ergebnisse zu erzielen waren.

Dagegen kann man gerade mit Hilfe des verschiedenen Verhaltens von Gerb- und Gallussäure gegen Kupfersulfat unmittelbar die Menge der in der Lösung vorhandenen Gallussäure neben der Gerbsäure bestimmen, sofern man nur sicher ist, daß keine anderen Stoffe als diese beiden Säuren vorliegen.

Kennt man einerseits das Gesamtgewicht der beiden Säuren, wie es bei der unmittelbaren Wägung nach dem Ausschütteln mit Essigester erhalten wird, und bestimmt man in der vorher angegebenen Weise den Verbrauch des Gemisches an Kupfersulfat, so ergeben sich zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, aus denen die Einzelmengen der beiden Säuren zu berechnen sind:

$$x + 1{,}8y = a \quad \ldots \quad (1)$$
$$x + y = b \quad \ldots \quad (2).$$

Hierin bedeutet x die Gerbsäure, y die Gallussäure, a die Menge der Gerbsäure, welche dem verbrauchten Kupfersulfat entspricht. Die zweite Gleichung ergibt sich aus der unmittelbaren Gewichtsbestimmung. Hieraus lassen sich x und y berechnen.

Um den Wert der Umrechnungszahl von Gallus- auf Gerbsäure 1,8 nachzuprüfen, wurde eine Gallussäurelösung hergestellt, deren Gehalt den 1,8. Teil der früher benutzten Gerbsäurelösung von 25 g im Liter betrug. Hierzu waren 14 g Gallussäure erforderlich. In der Tat verbrauchten 10 ccm des Kupfersulfates nunmehr auch von der Gallussäurelösung die gleiche Raummenge, wie vorher von der Gerbsäurelösung, etwa 25 ccm.

Tabelle 12
Titer der Gallussäure gegen Kupfersulfat.

Nr. des Versuchs	Kupfersulfatlösung ccm	Gallussäure ccm
1	10	25,3
2	10	25,0
3	10	25,2
4	10	25,3
5	10	25,4

Mit Hilfe dieser Zahl 1,8 lassen sich z. B. auf Grund der vorher angeführten Ergebnisse der Tabelle 9 (S. 81) folgende Zahlen berechnen.

Tabelle 13.
Berechnung des Gehaltes von Lösungen an Gerbsäure und an Gallussäure.

Nr. des Versuchs	Summen der Gerb- und Gallussäure g	Verbrauchtes Kupfersulfat ccm	Entsprechend Gerbsäure g	Berechnete Gallussäure g	Berechnete Gerbsäure g	Angewandte Gallussäure g	Angewandte Gerbsäure g
1	0,79	16,2	1,025	0,29	0,50	0,3	0,49
2	0,75	15,1	0,95	0,25	0,50	0,3	0,45
3	0,73	15,0	0,95	0,28	0,45	0,3	0,43
4	0,44	8,5	0,54	0,125	0,315	0,12	0,32
5	0,52	10	0,63	0,14	0,38	0,12	0,40

Die Zahlen zeigen also befriedigende Uebereinstimmung.

Aber auch die Nachprüfung des Essigesterrückstandes mit Kupfersulfat genügt noch nicht, um einwandfrei festzustellen, daß in der Tat nur Gerb- und Gallussäure in den zur Wägung gelangten Stoffen vorlagen. Selbst wenn man annehmen wollte, daß nur Säuren mit Kupfersalzen Fällungen liefern, können doch, falls zur Tintenfabrikation anstatt der Auszüge von Galläpfeln solche von anderen Gerbmaterialien, wie z. B. Myrobalanen, Dividivi u. dergl. verwendet wurden, außer der Gerb- und Gallussäure unter Umständen noch andere Säuren je nach der Zusammensetzung des benutzten Materiales in den Essigester mit übergehen und das Analysenergebnis beeinflussen. Hierzu kommt, daß bei der Titration mit Kupfersulfat die Gallussäure annähernd doppelt so hohe Zahlen liefert wie reine Gerbsäure, mithin die erhaltenen Werte je

nach dem Gehalte an Gallussäure ziemlich beträchtlichen Schwankungen ausgesetzt sind. Infolgedessen erschien es wünschenswert, noch weitere bezeichnende Reaktionen für Gerb- und Gallussäure aufzufinden. Hierfür erwies sich das Verhalten dieser Stoffe gegen Jod als geeignet[1]).

3. Jodometrische Bestimmung.

Ueber die Einwirkung von Jod auf Gerbsäure liegen in der Literatur Untersuchungen von Jean[2]) vor. Hierbei hatten sich folgende Ergebnisse herausgestellt:

Versetzt man eine Losung von Gerbsäure mit Natriumbikarbonat und fügt Jod-Jodkaliumlösung hinzu, so bildet sich zunächst eine johannisbeerrote Verbindung, die Stärke nicht bläut. Die Bläuung tritt erst dann auf, wenn Jod im Ueberschuß vorhanden ist. Der Endpunkt der Umsetzung zwischen Jod und Gerbsäure kann durch Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier ermittelt werden, auf welchem trockene Stärke gut verrieben ist.

Zur Ausführung der Versuche werden 10 ccm einer 0,1 %igen Gerbsäure mit 5 ccm kaltgesättigter Natriumbikarbonatlösung versetzt und tropfenweise unter gutem Umschwenken so viel einer Jodlösung von 2,7 g Jod und 5—6 g Jodkalium im Liter hinzugefügt, bis beim Tüpfeln auf dem Stärkepapier eben ein grauer Fleck mit blauem Rande entsteht. Sodann wird die Flüssigkeit auf 50 ccm aufgefüllt und die Titration zu Ende geführt. Ein Vergleichsversuch mit Wasser lehrt, wie viel Tropfen der Jodlösung bei Abwesenheit von Gerbsäure erforderlich sind, um den Fleck von Jodstärke erscheinen zu lassen. Im allgemeinen waren hierzu etwa 0,4 ccm nötig, die dann von dem gefundenen Betrage abzuziehen sind. Unter diesen Versuchsbedingungen werden auf 10 ccm Gerbsäure 10—10,5 ccm Jodlösung verbraucht. Dagegen erfordern 10 ccm einer Gallussäurelösung von gleichem gewichtsprozentischem Gehalte wie die Gerbsäurelösung 13 ccm Jodlösung Die Jodtiter von Gerb- und Gallussäure verhalten sich demnach wie 1 : 1,3.

Bei der Nachprüfung dieser Versuche stellte sich heraus, daß das Verfahren brauchbare Ergebnisse nur dann zu liefern im stande ist, wenn man unter genau gleichen Bedingungen

---

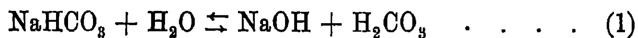
[1]) Hinrichsen u. Kedesdy, Chem-Ztg 30 (1906); 104.

[2]) Jean, Ann. Chim. anal appl. 3 (1898) 145; Chem. Zentralbl. 1898 II, 40, Ann. Chim. anal. appl. 5 (1900) 134; Chem. Zentralbl. 1900 I, 1107.

arbeitet. Im allgemeinen jedoch weichen die gefundenen Zahlen meist recht erheblich voneinander ab. Durch eine größere, planmäßig angelegte Untersuchung gelang es, die Gründe für die auftretenden Schwankungen aufzufinden[1]). Es stellte sich nämlich heraus, daß der Jodverbrauch der Gerb- und Gallussäure außer von der angewandten Menge der Säuren auch von dem zugesetzten Jodüberschuß, ferner aber auch von der Menge des Natriumbikarbonates und der Zeit abhängig ist.

Die Beobachtung, daß Jod mit Natriumbikarbonat zu reagieren vermag, ist gelegentlich einer Untersuchung über die jodometrische Bestimmung von Hypophosphiten bei Gegenwart von Natriumbikarbonat bereits von Puckner[2]) gemacht worden. Es zeigte sich, daß Natriumbikarbonat Jod zu absorbieren vermag, und daß der Verbrauch an Jod mit Temperatur und Konzentration des Natriumbikarbonats ansteigt. Der Einfluß der Verdünnung der Lösung ging daraus hervor, daß z. B. 1 g $NaHCO_3$ in 50 ccm Wasser gelöst 2,18 ccm, in 150 ccm Wasser nur 1,02 ccm $^1/_{10}$ normaler Jodlösung verbrauchte. Ferner wurde von Puckner festgestellt, daß auch der von Flüssigkeit nicht erfüllte Raum des Gefäßes, in welchem die Umsetzung vor sich ging, von Einfluß auf den Jodverbrauch war, und zwar war der Verlust an Jod umso größer, je größer der zur Verfügung stehende Gasraum war. Endlich wurde beobachtet, daß in Uebereinstimmung mit den im Kgl. Materialprüfungsamte erhaltenen Ergebnissen auch Verlängerung der Einwirkungsdauer einen größeren Jodverbrauch bedingte.

Um alle diese Tatsachen, die für jodometrische Bestimmungen im allgemeinen von großer Bedeutung sind, verstehen zu können, empfiehlt es sich, das Verhalten von Natriumbikarbonat in wässeriger Lösung vom Standpunkte der neueren Theorie der Lösungen aus zu betrachten. Da die Kohlensäure eine schwache Säure ist, müssen ihre Salze in wässeriger Lösung durch Hydrolyse weitgehend gespalten sein. Hierfür kommen folgende Umsetzungen in Betracht:



$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_2CO_3 \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$



$$NaHCO_3 + NaOH \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad (2).$$

Beide Gleichgewichte sind von Mc. Coy[3]), Gleichung (1), auch

[1]) Hinrichsen u. Kedesdy, Mitteil. d. kgl. Materialprüfungsamtes 1907, 244.

[2]) Puckner, Chem. Zentralbl. 1905 I, 1186.

[3]) Mc. Coy, Amer. Chem. Journ. 29 (1903) 437; Chem. Zentralbl. 1903 I, 1390

von Bodlander[1]) eingehend studiert worden. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten für beide hydrolytische Vorgänge lassen sich die Hydrolysengrade für das Karbonat und Bikarbonat berechnen. Die gefundenen Zahlen stimmten gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein.

Da sich sowohl Natriumkarbonat wie Natronlauge mit Jod ınter Bildung von Hypojodit bezw. Jodat umsetzt, muß auch Natriumbikarbonat nach den obenstehenden Gleichungen mit Jod ·eagieren. Mit dieser Auffassung stehen sämtliche früher angeführten Beobachtungen im besten Einklang. Das Ansteigen des Jodver-)rauches mit Vermehrung der Konzentration des Bikarbo-ıates findet seine Erklärung in der Vergrößerung der Hydroxylonenkonzentration infolge weitergehender Bildung von Natron-auge und Natriumkarbonat. Da jede Hydrolyse mit steigender Temperatur stark zunimmt, muß auch dieser Umstand einen größeren Jodverbrauch bedingen. Auch Verlängerung der Einwirkungsdauer virkt in gleichem Sinne, da die Umsetzung zwischen Jod und Hydr-›xylionen Zeit beansprucht und nach erfolgter Reaktion das alte Gleich-;ewicht sich wieder einstellen muß, mithin eine neue Menge OH′-Ionen ur Verfügung steht Daß endlich auch der von Flüssigkeit nicht rfüllte Raum von Bedeutung für den Vorgang ist, folgt ebenfalls aus Ƚleichung 1 Nach dem Massenwirkungsgesetz drängt Hinzufügen ines Umsetzungsproduktes die Umsetzung zurück. Je größer daher er ursprüngliche Gehalt der Lösung an freier Kohlensäure ist, zu mso kleinerem Betrage findet Hydrolyse des Bikarbonates statt. Ƚun zerfällt aber die Kohlensäure H_2CO_3 leicht in Wasser und Kohlenioxyd. Letzteres entweicht und übt in der Gasphase den seiner Menge ntsprechenden Teildruck aus. Je größer nun der Gasraum, d. h je leiner die Konzentration des Kohlendioxydes in der Gasphase, umsoıehr wird aus der Lösung entweichen. Das Gleichgewicht in der ıösung wird daher gestört und ein Fortschreiten der Hydrolyse die olge sein. Je größer aber hierdurch die Hydroxylionenkonzentration ırd, umso größer muß auch wieder der Jodverbrauch sein, d. h., der odverbrauch steigt mit Vergrößerung des Gasraumes, also des von lüssigkeit nicht erfüllten Teiles des Reaktionsgefäßes an. Am größten t der Verlust beim Arbeiten im offenen Gefäß, da in diesem Falle a Gasraum der Teildruck des Kohlendioxydes den gleichen Betrag

[1]) Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 23; Chem. Zentralbl. ›00 II, 934.

wie in der atmosphärischen Luft, etwa 0,0004 Atmosphären, annimmt. In der Tat hat Bodländer[1]) nachweisen können, daß die Hydrolyse des Natriumbikarbonates in CO_2-gesättigter Lösung nur bis zu dem Betrage 0,04 % fortschreitet, während sie unter gewöhnlichen Bedingungen in Berührung mit atmosphärischer Luft weit höhere Werte annimmt. Im Zusammenhang hiermit steht die Tatsache, daß die anscheinende Löslichkeit des Natriumbikarbonates von dem Kohlendioxydgehalt der Luft abhängt und nur für bestimmte Teildrucke der CO_2 in der Gasphase eine eindeutig bestimmte Größe ist.

Diese Betrachtungen über das Verhalten von Natriumbikarbonat in wässeriger Lösung geben gleichzeitig Mittel an die Hand, um die störende Einwirkung des Salzes auf Jod bei der titrimetrischen Bestimmung zu vermeiden. Puckner empfiehlt zu diesem Zwecke Arbeiten in möglichst verdünnter Lösung, die mit Kohlendioxyd gesättigt ist. Man kann jedoch von dem immerhin etwas unbequemen Einleiten von Kohlendioxyd absehen, wenn man

1. nicht zu konzentrierte Lösungen von Natriumbikarbonat anwendet;

2. für die Titrationen nur kleine verschließbare Gefäße benutzt und

3. bei jeder Bestimmungsreihe einen Vergleichsversuch mit reiner Bikarbonatlösung unter denselben Bedingungen ausführt.

Im Zusammenhang mit der Hydrolyse des Natriumbikarbonates findet auch eine Beobachtung, welche bei Beginn der Untersuchung einige Schwierigkeiten verursachte, nämlich die Bildung von Jodoform bei der Titration von Gerbsäure mit Jod bei Gegenwart von Natriumbikarbonat, ihre Deutung. Waren bei der Bestimmung größere Mengen $NaHCO_3$ verwandt worden, so trat nach dem Fortnehmen des überschüssigen Jods durch Thiosulfat stets deutlicher Jodoformgeruch auf, und zwar schien die Menge des gebildeten Jodoforms mit Zunahme der angewandten Gerb- oder Gallussäure zu steigen. Nun findet Jodoformbildung bekanntlich beim Zusammenbringen von Alkalihydroxyd, Jod und Alkohol oder anderen organischen Stoffen statt. Die Hydroxylionen werden durch die Hydrolyse des Natriumbikarbonates erzeugt, zu umso höherem Betrage, je konzentrierter die Lösung ist; Jod wurde hinzugegeben; es bleibt daher nur die Frage offen, ob der Kohlenstoff von Alkohol oder einer anderen organischen Verbindung herrühre.

[1]) Bodländer a. a. O.

Von vornherein lag es nahe, an einen etwaigen Gehalt der Gerbsäure an Kristallalkohol zu denken. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden Gerbsäureproben verschiedener Herkunft (Kahlbaum, Schering, Merck) in Wasser gelöst und das Wasser abdestilliert. In keinem Falle ließen sich in dem Destillate, dessen zuerst übergehende Anteile etwa vorhandenen Alkohol enthalten mußten, auch nur Spuren von Jodoform auf Zusatz von Jod und Natronlauge nachweisen. Es muß daher angenommen werden, daß die Gerbsäure selbst im stande ist, mit Jod und Hydroxylionen Jodoform zu bilden. Von der weiteren Untersuchung dieser Frage wurde Abstand genommen, da die Jodoformbildung, die infolge des hierfür erforderlichen Jodverbrauches einen Fehler bei der jodometrischen Gerbsäurebestimmung verursachen könnte, trotzdem das Ergebnis nicht wesentlich beeinflußt, sobald genügend kleine Natriumbikarbonatmengen bei der Analyse zur Verwendung gelangen.

Auf Grund sämtlicher bisheriger Betrachtungen wurden nunmehr die endgültigen Versuche in der Weise ausgeführt, daß die abgemessenen Mengen der reagierenden Stoffe in verschließbare Glasflaschen von 150 oder 300 ccm Inhalt gegeben und nach etwa 18stündigem Stehen mit Thiosulfat zurücktitriert wurden.

Zur Verwendung gelangte eine Thiosulfatlösung, von der 1 ccm genau 1 ccm Jodlösung = 0,04766 g Jod entsprach. 25 ccm Jodlösung + 0,5 g Natriumbikarbonat verbrauchten 24,05 ccm der Thiosulfatlosung. Für die Abhängigkeit des Jodverbrauchs von der angewandten Menge Gerbsäure ergeben sich nach Hinzufügen von 0,5 g Natriumbikarbonat und bei Zusatz von 25 ccm der Jodlösung folgende Zahlen (Tabelle 14):

Tabelle 14.

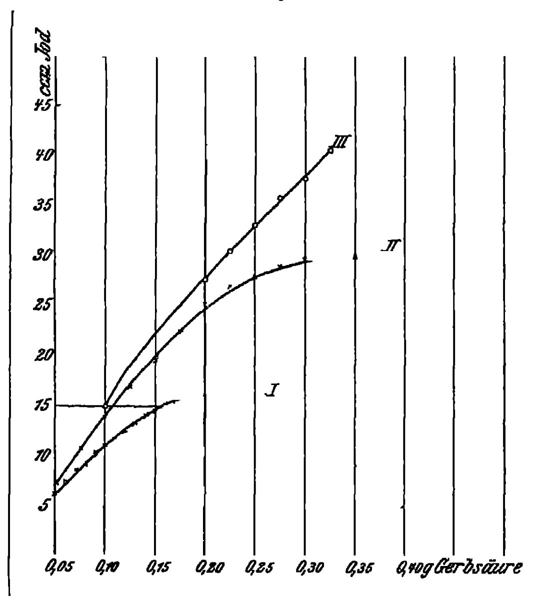
Titration von Gerbsäure mit Jod.

Nr des Versuchs	Angewandte Gerbsäure g	Zugesetztes $NaHCO_3$ g	Zugesetzte Jodlösung ccm	Verbrauch an Thiosulfat ccm	Verbrauchte Jodlösung ccm
1	0,05	0,5	25	18,70	6,30
2	0,06	0,5	25	17,55	7,45
3	0,07	0,5	25	16,45	8,55
4	0,08	0,5	25	15,83	9,17
5	0,09	0,5	25	14,90	10,10
6	0,10	0,5	25	14,10	10,90
7	0,11	0,5	25	13,30	11,70
8	0,12	0,5	25	12,35	12,65
9	0,13	0,5	25	11,70	13,30

Nr. des Versuchs	Angewandte Gerbsäure g	Zugesetztes $NaHCO_3$ g	Zugesetzte Jodlösung ccm	Verbrauch an Thiosulfat ccm	Verbrauchte Jodlösung ccm
10	0,14	0,5	25	10,90	14,10
11	0,15	0,5	25	10,30	14,70
12	0,16	0,5	25	9,75	15,25
13	0,17	0,5	25	9,52	15,48
14	0,18	0,5	25	9,08	15,92
15	0,19	0,5	25	9,00	16,00
16	0,20	0,5	25	8,90	16,10
17	0,22	0,5	25	8,50	16,50
18	0,24	0,5	25	8,50	16,50
19	0,26	0,5	25	8,60	16,40

Trägt man den Gerbsäuregehalt der Lösungen als Abszisse, den Jodverbrauch als Ordinate in ein Koordinatensystem ein, so erhält man das beifolgende Schaubild (Fig. 2, Schaulinie I):

Fig. 2.



Es zeigt sich, daß zuerst der Jodverbrauch *annähernd proportional* dem Gerbsäuregehalte ansteigt, bis der letztere etwa 0,16 g beträgt. Von da ab *steigt* der Jodverbrauch *langsamer* an als der Gerbsäuregehalt und nähert sich schließlich einem *konstanten Endwert*. Eine Erklärung für diese Erscheinung ließ sich in der

Annahme finden, daß die Menge des zugesetzten Natriumbikarbonates unzureichend war. Infolgedessen wurden neue Versuchsreihen mit Zusatz von 50 ccm Jodlösung und 1 bezw. 2 g Natriumbikarbonat durchgeführt. Folgende Zahlen wurden erhalten (Tabelle 15):

Tabelle 15.

Jodverbrauch von Gerbsäure.

Nr. des Versuchs	Angewandte Gerbsäure g	Zugesetzt $NaHCO_3$ g	Zugesetzte Jodlösung ccm	Verbrauchtes Thiosulfat ccm	Verbrauchte Jodlösung ccm
1	0,050	1	50	42,70	7,30
2	0,075	1	50	39,25	10,75
3	0,100	1	50	36,10	13,19
4	0,125	1	50	33,20	16,80
5	0,150	1	50	30,45	19,55
6	0,175	1	50	27,50	22,50
7	0,200	1	50	24,80	25,20
8	0,225	1	50	23,00	27,00
9	0,250	1	50	22,30	27,70
10	0,275	1	50	21,10	28,90
11	0,300	1	50	20,40	29,60
12	0,325	1	50	20,20	29,80
13	0,350	1	50	20,10	29,90
14	0,375	1	50	19,60	30,40
15	0,10	2	50	35,00	15,00
16	0,20	2	50	22,30	27,70
17	0,225	2	50	19,50	30,50
18	0,250	2	50	16,85	33,15
19	0,275	2	50	14,35	35,65
20	0,300	2	50	12,40	37,60
21	0,325	2	50	9,50	40,50
22	0,400	2	50	3,85	46,15

Stellt man auch diese Ergebnisse wieder im Schaubilde dar (Fig. 2, S. 90), so zeigt sich, daß bei einem Zusatze von 1 g Natriumbikarbonat der Jodverbrauch dem Gehalte der Lösung an Gerbsäure bis zu einem Betrage von etwa 0,225 g proportional verläuft (Schaulinie II), während bei noch größerem Bikarbonatzusatz die Proportionalität bis zu den höchsten angewendeten Gerbsäuregehalten (0,4 g Gerbsäure) bestehen bleibt. Dementsprechend ist Schaulinie III annähernd eine Gerade.

Aus diesen Zahlen folgt, daß nur bei genügendem Ueberschuß an Jodlösung und Bikarbonat der Jodverbrauch als Maß für den Gerbsäuregehalt einer Lösung dienen kann.

Um ferner den Einfluß des angewandten Jodüberschusses auf den Jodverbrauch der Gerbsäure festzustellen, wurde eine neue Versuchsreihe angesetzt, bei welcher Gerbsäuregehalt und Natriumbikarbonatmenge konstant gehalten und nur der Jodüberschuß geändert wurde Zur Verwendung gelangte stets 0,1 g Gerbsäure und 0,5 g Natriumbikarbonat. Der Jodüberschuß wuchs von 15—50 ccm der Jodlösung. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle 16 zusammengestellt:

Tabelle 16.

Abhängigkeit des Jodverbrauches von Gerbsäure von der angewandten Jodmenge.

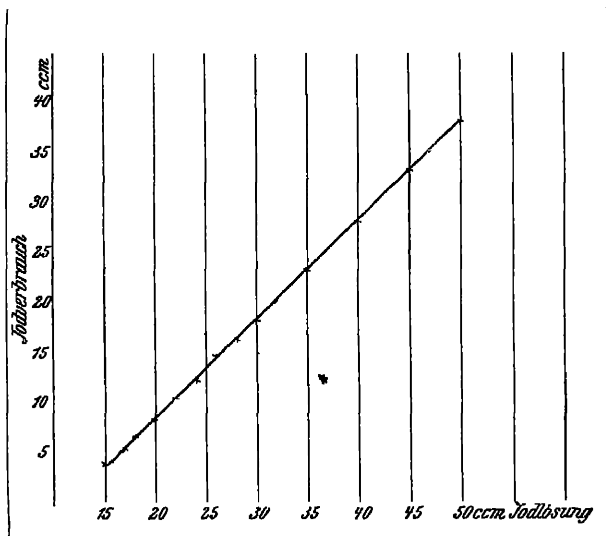
Nr. des Versuchs	Gerbsäure g	Natrium-bikarbonat g	Jodzusatz ccm	Thiosulfat ccm	Jodverbrauch ccm
1	0,1	0,5	15	3,75	11,11
2	0,1	0,5	17	5,2	11,61
3	0,1	0,5	18	6,4	11,36
4	0,1	0,5	20	8,0	11,70
5	0,1	0,5	22	10,0	11,63
6	0,1	0,5	24	11,8	11,76
7	0,1	0,5	26	14,1	11,34
8	0,1	0,5	28	15,7	11,72
9	0,1	0,5	30	17,6	11,75
10	0,1	0,5	32	19,45	11,83
11	0,1	0,5	35	22,5	11,67
12	0,1	0,5	40	27,2	11,80
13	0,1	0,5	45	32,1	11,71
14	0,1	0,5	50	36,7	11,83

Stellt man die Versuchsergebnisse dieser Tabelle in einem Schaubilde dar, so ergibt sich eine gerade Linie (Fig. 3, S. 93), d. h. der Jodverbrauch von Gerbsäure ist innerhalb der in den Versuchen eingehaltenen Grenzen unabhängig von dem angewandten Jodüberschuß. Dementsprechend sind die in der letzten Reihe der Tabelle 16 angeführten Zahlen annähernd konstant. Sie sind berechnet durch Subtraktion der der Thiosulfatmenge entsprechenden Jodmenge von der angewendeten Menge Jodlösung. Als Faktor für die Umrechnung von Thiosulfat auf Jod unter Berücksichtigung des Jodverbrauchs durch 0,5 g Natriumbikarbonat ergab sich der Wert $\frac{25}{24,05} = 1,039$.

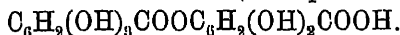
Der niedrige Wert von Versuch 1 läßt darauf schließen, daß der angewandte Jodüberschuß noch nicht genügt. Es empfiehlt sich daher, mit größeren Jodmengen zu versetzen. Aus den Zahlen der Tabelle 16 läßt sich. aber ferner noch eine sehr bemerkenswerte Folgerung

ziehen. Im Mittel beträgt nämlich der Jodverbrauch von 0,1 g Gerbsäure 11,7 ccm der Jodlösung. Da der Gehalt der Lösung 47,66 g Jod im Liter ist, so ergibt sich für 0,1 g Gerbsäure ein Verbrauch von

Fig. 3.



0,5576 g Jod. Das Gewicht der Gerbsäure bezieht sich nun auf das wasserhaltige Präparat. Da der durchschnittliche Wassergehalt der von uns benutzten Säure nach früheren Bestimmungen etwa 11 % beträgt [1], sind also 0,089 g wasserfreie Gerbsäure zur Verwendung gelangt. Das Molekulargewicht der Gerbsäure, aufgefaßt als Anhydrid der Gallussäure, liefert den Wert 322, entsprechend der Formel



$$C_6H_2(OH)_3COOC_6H_2(OH)_2COOH.$$

Das Molekulargewicht des Jods ist 254 für die Formel J_2. Um das *Verhältnis der molekularen Mengen Jod und Gerbsäure*, die miteinander in Reaktion getreten sind, festzustellen, haben wir die Quotienten $\frac{890}{322}$ und $\frac{5576}{254}$ zu bilden. Dann verhält sich in Molekülzahlen ausgedrückt, Gerbsäure zu Jod wie 2,76 : 21,93 oder 1 : 7,95. Das heißt: auf 1 Mol. Gerbsäure werden etwa 8 Mol. = 16 Atome Jod bei Gegenwart von Natriumbikarbonat verbraucht. Diese Feststellung kann von Bedeutung für die Frage der Konstitution des Tannins [2]) sein.

[1]) Vergl. S. 73

[2]) Vergl. S. 31.

Um den Einfluß der Natriumbikarbonatmenge auf den Jodverbrauch von Gerbsäure zu ermitteln, wurden ferner Versuche mit bestimmten Mengen Gerbsäure, 25 ccm Jodlösung und wechselnden Mengen Natriumbikarbonat angesetzt. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle 17 zusammengestellt:

Tabelle 17.

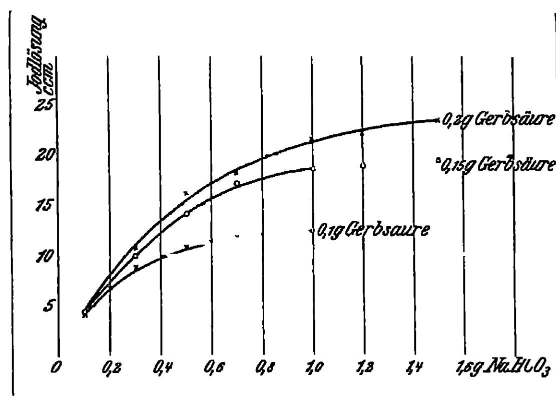
Einfluß der Bikarbonatmenge auf die Titration von Gerbsäure mit Jod.

Nr. des Versuchs	Gerbsäure g	Natrium-bikarbonat g	Jodlösung ccm	Thiosulfat ccm	Jodverbrauch ccm
1	0,10	0,1	25	20,90	4,10
2	0,10	0,2	25	18,45	6,55
3	0,10	0,3	25	16,20	8,80
4	0,10	0,5	25	14,15	10,85
5	0,10	0,6	25	13,70	11,30
6	0,10	0,7	25	13,25	11,75
7	0,10	0,8	25	12,95	12,05
8	0,10	0,9	25	12,80	12,20
9	0,10	1,0	25	12,73	12,27
10	0,15	0,1	25	20,6	4,4
11	0,15	0,3	25	15,1	9,9
12	0,15	0,5	25	10,8	14,2
13	0,15	0,7	25	7,9	17,1
14	0,15	1,0	25	6,4	18,6
15	0,15	1,2	25	6,0	19,0
16	0,15	1,5	25	5,4	19,6
17	0,20	0,1	25	20,6	4,4
18	0,20	0,3	25	14,3	10,7
19	0,20	0,5	25	8,9	16,1
20	0,20	0,7	25	6,9	18,1
21	0,20	1,0	25	3,2	21,8
22	0,20	1,2	25	2,9	22,1
23	0,20	1,5	25	1,5	23,5

Im Schaubilde stellen sich diese Verhältnisse folgendermaßen dar (vergl. Fig. 4, S. 95). Die Schaulinien steigen zunächst an und nähern sich dann asymptotisch einer Parallelen zur Abszissenachse, d. h. der Jodverbrauch des Natriumbikarbonats nähert sich einem konstanten Endwert. Man sollte erwarten, daß die drei Schaulinien parallel zueinander verlaufen müßten. Daß dies nicht der Fall ist, läßt darauf schließen, daß bei den niedrigsten Bikarbonatkonzentrationen der höchste Wert für den Jodverbrauch der Gerbsäure noch nicht erreicht ist.

In gleicher Weise wie vorher wurde nunmehr das Verhalten von Gallussäure gegen Jod und Natriumbikarbonat untersucht.

Fig. 4.



Für den Jodverbrauch der Gallussäure bei konstantem Natriumbikarbonatzusatz ergaben sich die folgenden Zahlen (Tabelle 18):

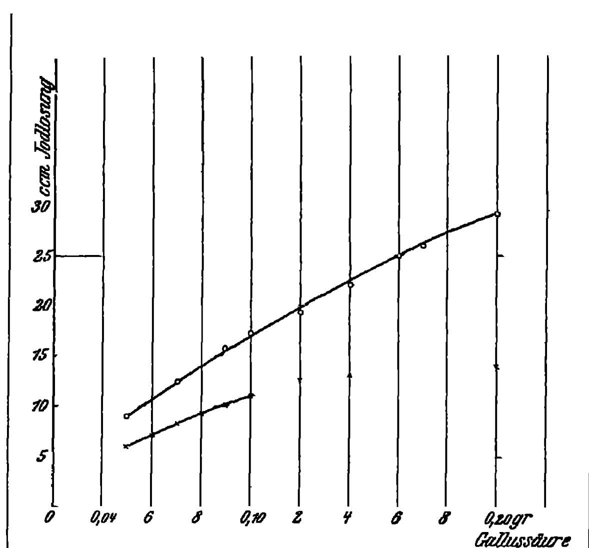
Tabelle 18.

Titration von Gallussäure mit Jod.

Nr. des Versuchs	Angewandte Gallussäure g	Angewandte $NaHCO_3$ g	Angewandte Jodlösung ccm	Verbrauch an Thiosulfat ccm	Jodverbrauch ccm
1	0,05	0,5	25	18,1	6,9
2	0,06	0,5	25	17,0	8,0
3	0,07	0,5	25	15,85	9,15
4	0,08	0,5	25	14,75	10,25
5	0,09	0,5	25	14,05	10,95
6	0,10	0,5	25	13,05	11,95
7	0,12	0,5	25	11,5	13,5
8	0,14	0,5	25	11,1	13,9
9	0,15	0,5	25	10,75	14,25
10	0,17	0,5	25	10,40	14,60
11	0,20	0,5	25	10,25	14,75
12	0,05	2	50	41,05	8,95
13	0,07	2	50	37,6	12,4
14	0,09	2	50	34,4	15,6
15	0,10	2	50	33 4	16,6
16	0,12	2	50	30,6	19,4
17	0,14	2	50	27,85	22,15
18	0,16	2	50	25,1	24,9
19	0,17	2	50	24,0	26,0
20	0,20	2	50	20,8	29,2

Die schaubildliche Darstellung (Fig. 5) zeigt die gleichen Verhältnisse wie im Falle der Gerbsäure (Fig. 2, S. 90). Proportionalität

Fig. 5.



zwischen Gallussäuremenge und Jodverbrauch innerhalb der Grenzen der Versuche herrscht nur bei genügendem Bikarbonatzusatz.

Für den Einfluß der angewandten Jodmenge auf den Jodverbrauch von Gallussäure ergaben sich die folgenden Zahlen (Tabelle 19).

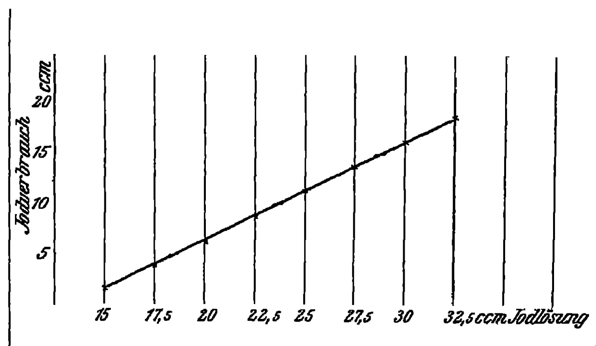
Tabelle 19

Einfluß der Jodmenge auf den Jodverbrauch von Gallussäure.

Nr. des Versuchs	Gallussäure g	Natriumbikarbonat g	Jodlösung ccm	Thiosulfat ccm	Jodverbrauch ccm
1	0,1	0,5	15,0	1,7	13,3
2	0,1	0,5	17,5	4,0	13,5
3	0,1	0,5	20,0	6,3	13,7
4	0,1	0,5	22,5	8,8	13,7
5	0,1	0,5	25,0	11,3	13,7
6	0,1	0,5	27,5	13,7	13,8
7	0,1	0,5	30,0	16,2	13,8
8	0,1	0,5	32,5	18,7	13,8

Auch hier ist also wie bei der Gerbsäure der Jodverbrauch bei genügendem Jodüberschuß konstant. Dementsprechend

Fig. 6.



ist die Schaulinie, welche die Abhängigkeit des Jodverbrauchs von dem angewandten Jodüberschuß wiedergibt, eine Gerade (Fig. 6). Die zu diesen Versuchen angewandte Jodlösung war verdünnter als die früher benutzte

Um das Molekularverhältnis zwischen Jod und Gallussäure ähnlich wie im Falle der Gerbsäure zu berechnen, kann der in Tabelle 18 (S. 95) enthaltene Wert 11,95 ccm Jodlösung auf 0,1 g Gallussäure Verwendung finden. Der Titer der Jodlösung beträgt 0,04766 im Liter. Auf 0,1 g Gallussäure werden demnach 0,04766 × 11,95 = 0,5695 g Jod verbraucht. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Gallussäure, der nach früheren Bestimmungen [1]) etwa 5 % beträgt, ergibt sich das Atomverhältnis Jod : Gallussäure

$$= \frac{5695}{254} : \frac{950}{170} = 4{,}01 : 1.$$

Es werden demnach unter den angegebenen Bedingungen 8 Atome = 4 Mol Jod auf 1 Mol. Gallussäure verbraucht.

Aus den bisherigen Betrachtungen geht mit genügender Sicherheit hervor, daß die jodometrische Bestimmungsweise von Gerb- und Gallussäure unter genau vergleichbaren Versuchsbedingungen zuverlässige Werte zu liefern vermag. Wesentlich ist, daß ein genügender Ueberschuß von Jod und Natriumbikarbonat verwendet und die Mischung vor der Titration eine hinreichende Zeit stehen gelassen wird. Gegenüber dem Kupfer-

[1]) Vergl S 73.

sulfatverfahren[1]) hat die Titration der Gerb- und Gallussäure mit Jod im besonderen bei der Tintenanalyse den Vorzug, daß der Mehrverbrauch an Jod für die Gallussäure im Vergleich zur Gerbsäure nur unerheblich ist, so daß größere Fehler zumal bei den verhältnismäßig kleinen Mengen der Gallussäure in Tinten nicht vorkommen können.

Hervorzuheben ist noch, daß kürzlich eine Untersuchung von Boudet[2]) erschienen ist, welche den gleichen Gegenstand behandelt. Boudet versetzte die Lösungen von Gerb- und Gallussäure mit einem Ueberschuß seiner Jodlösung von 4 g Jod und 8 g Jodkalium im Liter und ließ zwei Stunden stehen. Nach dieser Zeit wurde der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Natriumbikarbonat wurde nicht verwandt. Dementsprechend war der Jodverbrauch verhältnismäßig gering. Boudet gibt an, daß 1 g Jod sich mit 1,137 g Gerbsäure bezw. 0,467 g Gallussäure umsetzt. Danach würde der Jodverbrauch der Gallussäure mehr als doppelt so groß sein wie der von Tannin, während sich nach den vorher angeführten Versuchen bei Gegenwart von Natriumbikarbonat ein Umrechnungsfaktor von Gerb- auf Gallussäure ergibt, der sehr nahe bei 1 liegt. Ein Molekularverhältnis der reagierenden Stoffe läßt sich aus diesen Zahlen nicht berechnen. Dies ist zu erwarten, da die Umsetzung sicher nicht quantitativ verläuft. Bei der Einwirkung von Jod auf Gerbsäure muß es sich ja in erster Linie um Substitutionserscheinungen handeln, indem an die Stelle von Wasserstoff im Benzolkern Jod tritt und eine äquivalente Menge Jodwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird. Der Zusatz des Natriumbikarbonates bei jodometrischen Bestimmungen hat nun den Zweck, die Bildung der Jodwasserstoffsäure zu erleichtern oder oft erst zu ermöglichen. Ohne diesen Zusatz verlaufen derartige Reaktionen daher häufig nicht quantitativ.

4. Kolorimetrische Prüfung.

Wenn auch durch Anwendung der beschriebenen Titrationsverfahren mittels Kupfersulfats und Jods bereits mit ziemlicher Sicherheit entschieden werden kann, ob der im Verlaufe der Tintenanalyse gewonnene Essigesterrückstand tatsächlich im wesentlichen aus Gerb-

[1]) Vergl. S. 77

[2]) Boudet, Bull. Soc. Chim. [3] 35 (1906) 760; Chem. Zentralbl. 1906 II, 1291 Vergl. Cornimboeuf, Ann. Chim. anal. appl. 12 (1907) 395; Jean, Ebenda 12 (1907) 426.

nd Gallussäure besteht, erschien es doch nicht überflüssig, noch weitere ieaktionen auf diese Stoffe aufzusuchen.

Von Kedesdy[1]) wurde die Beobachtung gemacht, daß eine alpetersaure Lösung von Ammoniummolybdat, wie sie für ie Bestimmung der Phosphorsäure nach dem von Finkener anegebenen Verfahren benutzt wird, mit Gerb- und Gallussäure e nach dem Gehalte der Lösung hell weingelbe bis tief dunkelraune Färbungen liefert. Diese Tatsache läßt sich leicht zur olorimetrischen Bestimmung der beiden Säuren verwerten, idem man die durch eine abgemessene Menge der zu untersuchenden ösung mit Ammoniummolybdat hervorgerufene Färbung mit denjenigen ärbungen vergleicht, welche durch entsprechende Mengen von Lösungen ekannten Gehaltes der beiden Säuren auf Zusatz von molybdänurem Ammon erzeugt werden

Die Bestimmung wird am besten in folgender Weise ausgeführt: Der aus dem Essigesterauszug gewonnene Rückstand wird mit destilertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. 1—2 ccm dieser Lösung erden mit destilliertem Wasser in einem zu kolorimetrischen Beoachtungen geeigneten Gefäße auf 25 ccm verdünnt und 5 ccm der uren Molybdänlosung, sogen. Finkener-Lösung, hinzugegeben."

Die Molybdatlösung stellt man nach Finkener her, indem man) g Ammoniummolybdat, 640 ccm Wasser und 160 ccm Ammoniak om spezifischen Gewicht 0,925 in einer Flasche bis zur Auflösung hüttelt und diese Lösung in einzelnen Portionen unter Umrühren in ne gut abgekühlte Mischung von 960 ccm Salpetersäure (spezifisches ewicht 1,18) und 240 ccm Wasser einträgt.

Als Vergleichslösungen verwendet man zweckmäßig diejenigen ösungen, welche man bei gleicher Behandlung, wie vorstehend behrieben, aus dem Rückstande des Essigesterauszuges von farbstoffeier „Normaltinte" von Schluttig und Neumann (vergl. S. 18) hält. Die Normaltinte wird in gewohnter Weise mit Essigester isgeschüttelt, der Rückstand bei 105—110° getrocknet, mit Wasser ifgenommen und ein aliquoter Teil mit Finkener-Lösung beindelt.

Auf diese Weise wurden die in der Tabelle 20, S. 100 anführten Zahlen gefunden.

Der besondere Vorzug dieses Verfahrens liegt einmal darin, ß man zur Ausführung der Reaktion nur außerordentlich ge-

[1]) Kedesdy, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 25 (1907) 268.

Tabelle 20.

Kolorimetrische Bestimmung von Gerb- und Gallussäure.

Gewichtsanalytisch gefunden mg	Kolorimetrisch durch Vergleich mit der aus Schluttigscher Normaltinte abgeschiedenen Gerb- und Gallussäure mg
1,7	1,8
1,8	2,0
1,9	2,1
2,8	3,2

ringer Mengen (einiger Milligramme) bedarf, anderseits darin, daß die kolorimetrische Bestimmung nur sehr kurze Zeit erfordert.

Anderseits kann sich naturgemäß diese Bestimmungsweise an Genauigkeit keineswegs mit den früher beschriebenen Titrationsverfahren messen. Jedoch wird es in vielen Fällen nützlich sein, ein Mittel zur Verfügung zu haben, welches erlaubt, sich in kürzester Zeit darüber zu vergewissern, ob der bei der Tintenanalyse erhaltene Essigesterrückstand im wesentlichen aus Gerb- und Gallussäure besteht oder nicht.

5. Zusammenfassung.

Im folgenden seien die Vorschriften zur Bestimmung der Gerb- und Gallussäure in Eisengallustinten kurz zusammengefaßt:

10 ccm der Tinte werden mit 10 ccm 20—25%iger Salzsäure versetzt und 4mal mit je 50 ccm Essigsäureäthylester, zweckmäßig in dem von Rothe angegebenen Schüttelapparat, kräftig durchgeschüttelt. Die Ausschüttelungen werden in einen Scheidetrichter von 250—300 ccm Inhalt gebracht. Die vereinigten Essigesterlösungen werden dann einigemal mit je 10 ccm halbgesättigter Chlorkaliumlösung geschüttelt, bis die wässerige Schicht nach dem Ablassen keine Eisenreaktion mehr zeigt. Sodann wird die Essigesterlösung der Gerb- und Gallussäure im luftverdünnten Raum bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser in einen gewogenen Tiegel übergeführt und wieder zur Trockene verdampft. Der verbleibende Rückstand wird bei 105—110° getrocknet und das

ɘfundene Gewicht durch Vermehrung um den neunten Teil auf kristall-asserhaltige Gerb- und Gallussäure umgerechnet [1]).

Falls erforderlich, kann sodann eine Nachprüfung des Trocken-ıckstandes nach einem der früher beschriebenen Verfahren — Titra-on mit Kupfersulfat [2]) oder Jod [3]), kolorimetrische Untersuchung mit mmoniummolybdat [4]) — ausgeführt werden.

II. Versuche mit Gerbstoffauszügen.

a) Qualitative Reaktionen.

Auf die Reaktionen auch nur der für die Tintenfabrikation in ·ster Linie in Betracht kommenden Gerbmaterialien hier einzugehen, ürde zu weit führen. Es sei deshalb auf die umfangreiche Spezial-teratur über diesen Gegenstand verwiesen [5]).

Zur Erkennung verschiedener Gerbstoffe in Tinten hat Schlut-ig [6]) vorgeschlagen, durch Aufsaugen der Flüssigkeit mittels eines ı die Tinte gehängten Streifens Filtrierpapiers Entmischung zu be-·ırken. Die sich bildenden Zonen sollen dann je nach Art des ver-·endeten Gerbstoffes gewisse Unterschiede aufweisen. Dann lassen ıch nach den Angaben Schluttigs die folgenden Tintengruppen nterscheiden:

I. *Galläpfel* *Knoppern* *Dividivi* *Valonea* *Eiche* *Kastanie* *Kampecheholz*	Nach 1—2 Tagen haben sich zwei Zonen gebildet, von denen die innere blauschwarz, die äußere hell-rostfarben ist, oder einen Stich in die Färbung des vorhandenen vorläufigen Farbstoffes aufweist. Bei Galläpfeln und Dividivi zeigt sich ferner eine charak-teristische Linie am Rande.
II. *Sumach*	Die Eisengallusverbindung verbreitet sich mit dunkel-grauer Farbe bis in die äußerste Zone.

[1]) Vergl. S 65

[2]) Vergl. S. 77.

[3]) Vergl. S. 85.

[4]) Vergl. S. 98.

[5]) Procter-Paeßler, Gerbereichemische Untersuchungen 1901, S. 73 ff.; ıevi u. Wilmer, Collegium **1907**, 213, 218, 225; Brissemoret, Bull Soc. ɔhim. [4] 1 (1907) 474; Zwick, Chem-Ztg. 32 (1908) 405 Vergl. ferner Parker ı. Payne, Journ. Soc. Chem. Ind 23 (1904) 648; Nierenstein, Chem-Ztg. ɜ0 (1906) 868; Kreis, Ebenda 30 (1906) 768.

[6]) Lunges Chem.-techn. Untersuch.-Methoden 1905, 5 Aufl., Bd. III, S. 776. /ergl. auch Mitchell, The Analyst 33 (1908) 80; Chem. Zentralbl. **1908** I, 1501.

III. *Myrobalanen*	Wie Sumach, nur zeigt sich zwischen äußerer und innerer Zone eine blauschwarze Linie, nach innen zu ein helles Band.
IV. *Chromblauholz* *Blauholz*	Bilden keine äußere Zone, geben keine Eisenreaktion, färben sich mit Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat rot

β) Quantitative Bestimmung der Gerb- und Gallussaure in Gerbstofftinten[1]).

In den zur Zeit gültigen „*Grundsätzen fur amtliche Tintenprufung*“ vom 1. August 1888 ist als Bedingung für die Zugehörigkeit einer Tinte zur Klasse I ein Gehalt von „mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfeln entstammt“, im Liter vorgeschrieben (vergl. S. 15) Da die bisher besprochenen quantitativen Untersuchungen[2]) stets unter Verwendung reiner aus dem Handel bezogener Präparate von Gerb- und Gallussäure ausgeführt wurden, war zunächst festzustellen, ob bei unmittelbarer Verwendung von Galläpfelauszügen gleiche Ergebnisse wie mit den reinen Säuren erhalten würden. Da ferner die Möglichkeit vorlag, daß gelegentlich statt der Galläpfel wohl auch Auszüge anderer Gerbmaterialien, wie Dividivi oder Myrobalanen, für die Tintendarstellung in Betracht kommen könnten, erschien es geboten, auch das Verhalten dieser Stoffe bei der Anwendung der für die Tintenanalyse ausgearbeiteten Verfahren kennen zu lernen

Diese Untersuchung ist von besonderer Wichtigkeit aus folgendem Grunde: Die in den „*Grundsätzen für amtliche Tintenprufung*“ enthaltene Vorschrift, daß die Gerb- und Gallussäure, die bei der Tintenfabrikation benutzt werden, lediglich Galläpfeln entstammen müssen, hat nur einen Sinn, wenn man auch wirklich im stande ist, zu entscheiden, ob dies der Fall ist oder nicht. Bisher liegen noch keine Versuche in dieser Richtung vor. Es kann deshalb diese Bedingung bei einer etwaigen Erweiterung und Abänderung der zur Zeit gültigen „Grundsätze“ nur dann aufrecht erhalten werden, wenn man tatsächlich aus dem Analysenergebnis Rückschlüsse auf die Herkunft der benutzten Gerb- und Gallussäure zu ziehen vermag. Ist letzteres unmöglich, so bleibt nichts übrig, als die betreffende Bedingung fallen zu lassen.

[1]) Hinrichsen u. Kedesdy, Bisher noch unveröffentlichte Abhandlung.
[2]) Vergl. S 65.

Die Gerbstoffauszüge wurden in folgender Weise hergestellt[1]): In Bechergläser von 1/2—1 Liter Inhalt wurde eine etwa 1 cm hohe Schicht von feinem Sand gegeben, auf diese das auszuziehende Material (etwa 150 g) gebracht und Wasser hinzugegeben. Als Filter diente ein mit Kolierleinen überspannter Trichter mit langem Ansatzrohr, der umgekehrt in die Sandschicht gesteckt wurde. Das 2mal rechtwinklig umgebogene Trichterrohr war durch ein kurzes Stück Gummischlauch mit einem längeren Glasrohr verbunden und diente als Heber. Zur Regelung der Abflußgeschwindigkeit war der Gummischlauch durch einen Quetschhahn mehr oder weniger zusammenzudrücken.

Die ersten Versuche erstreckten sich auf Galläpfelauszüge Hierbei handelte es sich zunächst darum, festzustellen, ob die dem waßrigen Auszug durch Ausschütteln mit Essigester entziehbaren Anteile tatsächlich aus Gerb- und Gallussäure bestehen, d. h. bei der nachherigen Bestimmung, z. B. auf jodometrischem Wege, gleiche Zahlen liefern wie reine Gerb- und Gallussäure. Zu diesem Zwecke wurde in der oben beschriebenen Weise ein konzentrierter wäßriger Auszug aus käuflichen chinesischen Galläpfeln bereitet. Je 25 ccm der erhaltenen Auszüge wurden nach dem bei der Tintenanalyse üblichen Verfahren mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und im Rotheschen Schüttelapparate mit insgesamt 200 ccm Essigsäureäthylester ausgeschüttelt, die Essigesterlösungen im luftverdünnten Raume eingedampft und der Rückstand eine Stunde bei 105—110° getrocknet. Auf diese Weise wurden in zwei Versuchen I 0,7027 und II. 0,7479 g gefunden. Die Rückstände lösten sich klar in Wasser mit bräunlicher Farbe, beide Lösungen I und II wurden sodann auf je 100 ccm aufgefüllt.

Bemerkenswert ist, daß die nach dem Ausschütteln mit Essigester verbleibenden, also von Gerb- und Gallussäure nach Möglichkeit befreiten wäßrigen Lösungen nach dem Neutralisieren mit Natriumkarbonat durch Eisenchlorid noch tief dunkel gefärbt wurden, während reine Gerb- und Gallussäurepräparate dieses Verhalten nicht zeigen. Hieraus scheint hervorzugehen, daß in dem Galläpfelauszuge außer Gerb- und Gallussäure noch andere Verbindungen enthalten sind, welche sich mit Eisensalzen unter Dunkelfärbung umsetzen.

Die wäßrigen Lösungen der Essigesterrückstände wurden

[1]) Vergl. Procter-Paeßler, Gerbereichemische Untersuchungen 1901, S. 107.

nunmehr der Titration mit Jod in der für die Tintenanalyse zweckmäßigen Arbeitsweise unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden abgemessene Mengen der Lösungen mit 30 ccm einer Jodlösung, die 40 g Jod im Liter enthielt, auf Zusatz von 2 g Natriumbikarbonat in kleinen verschlossenen Flaschen 24 Stunden bei Zimmerwärme stehen gelassen und hierauf mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. 19,0 ccm von letzterer entsprachen 20 ccm der Jodlösung. Der Titer der Thiosulfatlösung betrug demnach 1,05. Zum Vergleich wurden Versuche mit einer Lösung von reiner Gerbsäure, welche im Liter 9,38 g enthielt, angestellt.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

Tabelle 21a.

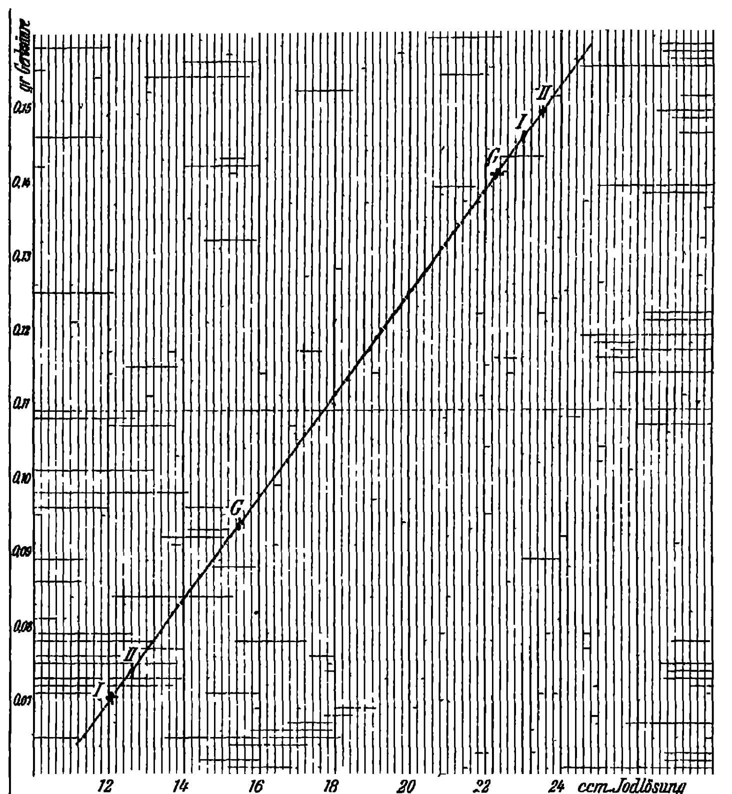
Titration von Galläpfelauszügen mit Jod.

Nr. des Versuchs	Stoff	Angewandt ccm	Angewandt g	Zur Rücktitration verbrauchtes Thiosulfat ccm	Nicht verbrauchte Jodlösung ccm	Verbrauchte Jodlösung ccm
1	Gerbsäure	10	0,0938	13,8	14,5	15,5
2	Gerbsäure	15	0,1407	7,2	7,6	22,4
3	Gerbsäure	15	0,1407	7,4	7,8	22,2
4	Galläpfelauszug I	10	0,0703	17,05	17,9	12,1
5	Galläpfelauszug I	20	0,1406	6,7	7,0	23,0
6	Galläpfelauszug II	10	0,0748	16,6	17,4	12,6
7	Galläpfelauszug II	20	0,1496	6,2	6,5	23,5

Um aus den für den Jodverbrauch der Galläpfelauszüge gefundenen Zahlen Rückschlüsse auf ihren Gehalt an Gerbsäure zu ziehen, kann man in folgender Weise verfahren: Wie aus den früher mitgeteilten Versuchen über die jodometrische Bestimmung der Gerb- und Gallussäure hervorgeht, ist unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen Jodverbrauch und Gehalt der Lösung bis zu Gerbsäuremengen von etwa 0,4 g proportional, d. h. die Schaulinie, welche die Abhängigkeit beider Größen voneinander darstellt, ist eine Gerade. Tragen wir daher die erhaltenen Zahlen für den Jodverbrauch und den Gerbsäuregehalt auf Grund der mit reiner Gerbsäure (G) angestellten Versuche 1—3 im Schaubilde auf und legen wir durch die so gefundenen Punkte eine Gerade, so können wir durch Extrapolieren diejenigen Gerbsäuremengen ermitteln, welche dem Jodverbrauch der Galläpfelauszüge (I und II) entsprechen.

In der folgenden Tabelle 21b (siehe S 106) sind die unmittelbar bestimmten Gewichtsmengen der in Essigester löslichen Anteile der

Fig 7



wäßrigen Galläpfelauszüge mit den aus den Jodzahlen vermittels der schaubildlichen Extrapolierung (siehe Fig. 7) ermittelten Werte (berechnet als reine Gerbsäure) zusammengestellt.

Wie aus den Zahlen der Tabelle 21b (S. 106) folgt, ist die Uebereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten Gehalte der Lösungen an Gerbsäure sehr weitgehend. Man muß daher schließen, daß der in Essigester lösliche Anteil von Galläpfelauszügen tatsächlich im wesentlichen aus Gerb- und Gallussäure besteht.

In entsprechender Weise wurde nunmehr die Prüfung der Auszüge anderer Gerbmaterialien vorgenommen. Die erforderlichen Gerbstoffe wurden uns in freundlicher Weise von der „Deutschen

Tabelle 21b.

Vergleich der gewichtsanalytischen und der jodometrischen Bestimmung von Galläpfelauszügen

Nr des Versuchs	Bezeichnung des Materials	Gehalt an Gerbsäure gewichtsanalytisch g	jodometrisch g
1	Galläpfelauszug I	0,0703	0,0704
2	Galläpfelauszug I	0,1406	0,1456
3	Galläpfelauszug II	0.0748	0,0741
4	Gallapfelauszug II	0,1496	0,1491

Versuchsanstalt für die Lederindustrie" zu Freiberg in Sachsen zur Verfügung gestellt. Für die Tintenfabrikation kommen außer Galläpfeln in erster Linie Myrobalanen und Dividivi in Betracht, welche beide mit Eisensalzen ebenfalls schwarze Verbindungen liefern. Infolgedessen wurden die nächsten Versuche mit diesen beiden Materialien angestellt.

Zu diesem Zwecke wurden zuerst 180 g Myrobalanen mit 1,1—1,2 Liter Wasser in der vorher für Galläpfel beschriebenen Weise ausgelaugt. Es wurde eine braune Lösung erhalten, von der 25 ccm beim unmittelbaren Trocknen bei 110° in zwei Bestimmungen 2,8355 und 2,8218 g Rückstand hinterließen. Nach dem früher besprochenen Verfahren wurden sodann je 25 ccm der Lösung mit Essigsäureäthylester ausgeschüttelt. Es ergaben sich nach dem Abdampfen des Essigäthers im luftverdünnten Raum und nach dem Trocknen des Rückstandes bei 110° in zwei Versuchen 2,0928 g, also 72—74 % in Essigester löslicher Bestandteile.

Der wässerige Myrobalanenauszug erwies sich im Gegensatz zu der aus Galläpfeln erhaltenen Lösung als sehr wenig haltbar. Die Abscheidungen von Bodensatz und Krusten dauerten auch nach wochenlangem Stehen noch fort, so daß je nach dem Alter der Probe bei weiteren Ausschüttlungen stets andere Werte für die Menge des in Essigester löslichen Anteiles gefunden wurden. Aber auch an ein und demselben Tage konnten keine übereinstimmenden Zahlen erhalten werden, da anscheinend auch die mit Essigester aus der salzsauren Lösung ausgeschüttelten Säuren sehr leicht veränderlich sind und unter Oxydation und Kondensation sich schnell teilweise zersetzen. Dies geht aus der folgenden Tabelle 22 hervor, in welcher die zu ver-

schiedenen Zeiten gefundenen Werte für die Menge der in Essigester löslichen Anteile des wässerigen Myrobalanenauszuges nach dem in der Tintenanalyse üblichen Ausschüttlungsverfahren zusammengestellt sind.

Tabelle 22

Essigesterausschüttlungen von wässerigem Myrobalanenauszug zu verschiedenen Zeiten.

Nr. des Versuchs	Angewandte Menge ccm	Rückstand g	Nr des Versuchs	Angewandte Menge ccm	Rückstand g
1	25	1,5311	5	25	1,5200
2	25	1,4109	6	25	1,3704
3	25	1,3216	7	25	1,4641
4	25	1,5846	8	25	1,5738

Die Zahlen weichen also zum Teil recht erheblich voneinander ab.

Um den Gehalt des bei 105—110° getrockneten Rückstandes an Gerb- und Gallussäure zu ermitteln, wurden die Proben zunächst mit Wasser behandelt. Schon hierbei zeigte sich ein merklicher Unterschied gegenüber den Ausschüttlungen der Galläpfelauszüge Während nämlich letztere, wie bereits erwähnt, sich vollkommen klar nach dem Trocknen in Wasser auflösten, waren die beim Versetzen der Rückstände aus dem Myrobalanenauszug mit Wasser erhaltenen Flüssigkeiten stets trübe und schieden bei längerem Stehen Bodensatz ab.

Aus den im Maßkolben auf 100 ccm aufgefüllten Lösungen wurden von der obenstehenden klaren Flüssigkeit je 10 ccm zur Ermittlung des Gehaltes an Gerb- und Gallussäure abpipettiert. Um zunächst festzustellen, wieviel von der ursprünglichen Menge als unlöslich abgeschieden war, wurden die Proben der wässerigen Lösungen unmittelbar eingedampft und bei 110° getrocknet. In den in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen sind die auf die Gesamtmenge der Flüssigkeit berechneten Gewichte für den Gehalt an löslichen Stoffen wiedergegeben. Durch Abziehen dieser Werte von den in Tabelle 23 angeführten ursprünglichen Rückständen wurden die beim Trocknen unlöslich gewordenen Anteile berechnet. Es wurden die in Tabelle 23, S. 108 angeführten Zahlen gefunden.

Nachdem so die Gehalte der Lösungen ermittelt waren, wurden je 10 ccm der klaren Flüssigkeiten in der üblichen Weise mit Jod titriert. Zur Verwendung gelangten je 25 ccm der früher erwähnten

Tabelle 23.

Verminderung der Wasserlöslichkeit der Rückstände aus Myrobalanenauszügen beim Trocknen

Nr. des Versuchs	Ursprünglicher Gehalt der Lösung g	Gehalt der Lösung nach dem Trocknen und Wiederaufnehmen mit Wasser g	Unlöslicher Rückstand g
1	1,5311	1,239	0,292
2	1,4109	1,256	0,155
3	1,3216	1,181	0,141
4	1,5846	1,359	0,226
5	1,5200	1,313	0,207
6	1,3704	1,166	0,204
7	1,4641	1,152	0,312
8	1,5738	1,321	0,252

Jodlösung und je 2 g Natriumkarbonat. Der Titer des zur Rücktitration benutzten Natriumthiosulfats wurde zu 1,06 gefunden.

Die Ergebnisse dieser jodometrischen Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle 24 zusammengestellt:

Tabelle 24.

Jodtitration der Myrobalanenauszüge.

Nr des Versuchs	Angewandte Menge Myrobalanenauszug g	Angewandte Menge Jod ccm	Thiosulfatverbrauch ccm	Demnach nicht verbrauchtes Jod ccm	Jodverbrauch der Myrobalanen ccm	Gerbsäure, entsprechend 1 g Myrobalanenauszug g
1	0,1239	25	11,55	12,25	12,75	0,634
2	0,1256	25	10,45	11,0	14,0	0,686
3	0,1181	25	11,53	12.25	12,75	0 665
4	0,1359	25	12,35	13,10	11,90	0,539
5	0,1313	25	12,23	12,95	12,05	0,565
6	0.1166	25	12,35	13,10	11,90	0,628
7	0,1152	25	12,20	12,95	12,05	0,644
8	0,1321	25	11,95	12,65	12,35	0,576

Bei Vergleichsversuchen mit reiner Gerbsäurelösung wurde der Jodverbrauch von 0,1 g Tannin bei gleicher Arbeitsweise im Mittel zu 16,24 ccm der Jodlösung beobachtet. Mit Hilfe dieser Zahl sind die in der letzten Vertikalreihe mitgeteilten Werte berechnet worden.

Sie geben die Gewichtsmengen reiner Gerbsäure an, welche den gleichen Jodverbrauch zeigen würden wie 1 g des Rückstandes aus dem Myrobalanenauszuge. Sie liefern also ein Maß für den Wirkungswert von Myrobalanenauszug im Vergleich zu reinem Tannin. Durch Verschieben des Kommas um zwei Stellen erhält man den Prozentgehalt des Auszuges an wirksamen Bestandteilen bei der jodometrischen Bestimmungsweise.

Aus den Zahlen der Tabelle 24 folgt, daß die wässerige Lösung des Essigesterauszuges von Myrobalanen bei der jodometrischen Bestimmung Zahlen liefert, welche nur etwa $^2/_3$ der für reine Gerbsäure zu erwartenden Werte betragen.

Um festzustellen, ob der nach dem Trocknen in Wasser nicht mehr lösliche Anteil des Rückstandes vom Essigesterauszuge aus Gerbsäure besteht oder nicht, wurden ferner Versuche in folgender Art angestellt: Der gesamte Trockenrückstand der Essigesterlösung wurde mit Wasser versetzt und die so erhaltene wässerige Flüssigkeit ohne Rücksicht auf die ungelöst bleibenden Teile mit Jodlösung wie vorher behandelt. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen (Jodtiter des Thiosulfats 1,07):

Tabelle 25.

Jodometrische Prüfung der Myrobalanenauszuge.

Nr des Versuchs	Angewandte Menge des Myrobalanenauszugs	Angewandte Menge Jodlösung	Thiosulfatverbrauch	Demnach nicht verbrauchtes Jod	Jodverbrauch des Myrobalanenauszuges	Gerbsäure, entsprechend 1 g Myrobalanenauszug
	g	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1	0,1313	25	11,2	12,0	13,0	0,600
2	0,1002	25	12,4	13,3	11,7	0,708
3	0,1005	25	11,7	12,5	12,5	0,754
4	0,1313	25	10,0	10,7	14,3	0,660
5	0,1002	25	11,1	11,9	13,1	0,792

Zu Versuch 1 und 2 wurde der Essigesterrückstand aus Myrobalanenauszug nach vorhergehendem Trocknen bei 105—110° benutzt, bei den übrigen Versuchen gelangte der Rückstand unmittelbar nach dem Eindampfen zur Verwendung. Die in der letzten Spalte angegebenen Zahlen sind unter der Annahme berechnet, daß 0,1 g reiner Gerbsäure einen Jodverbrauch von 16,5 ccm der Jodlösung aufweist.

Auch aus den Zahlen der Tabelle 25 folgt, daß die Ergebnisse der jodometrischen Bestimmung der Myrobalanen-

auszüge im allgemeinen merklich niedriger liegen, wie bei Galläpfelauszügen oder reinen Gerb- und Gallussäurelösungen. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Werten sind noch größer, wie bei den früheren Versuchen der Tabelle 24, S. 108.

Es war nunmehr festzustellen, wie sich Myrobalanenauszug gegen Kupfersulfatlösung verhielt. Nach den früheren Untersuchungen bildete ja die Titration der wässerigen Lösung des Essigesterrückstandes der Gerbsäure mit Kupfersulfat neben der jodometrischen Bestimmungsweise ebenfalls ein geeignetes Mittel zur Nachprüfung. Die Versuche wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, indem abgemessene Mengen der Auflösung des Essigesterrückstandes aus Myrobalanenauszug mit einem gemessenen Ueberschuß Kupfersulfatlösung bei Gegenwart von Calciumkarbonat versetzt wurden. Sodann wurde mit Gerbsäure zurücktitriert und der Endpunkt der Umsetzung durch Tüpfelreaktion mit Ferrocyankalium ermittelt. Die Gerbsäurelösung enthielt 20,31 g im Liter 10 ccm der Kupfersulfatlösung entsprachen 7,18 ccm Gerbsäurelösung = 0,1659 g wasserfreie Gerbsäure. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle 26 zusammengestellt.

Tabelle 26.

Titration von Myrobalanenauszug mit Kupfersulfat.

Nr. des Versuchs	Angewandte Myrobalanen g	Behandlung	Angewandte $CuSO_4$-Lösung ccm	Zur Rücktitration verbrauchte Gerbsäurelösung ccm	Verbrauch an $CuSO_4$-Lösung ccm	Dem $CuSO_4$-Verbrauch entsprechende reine Gerbsäure g	Gerbsäure, entsprechend 1 g Myrobalanenauszug g
1	0,1314	Rückstand bei 110° getrocknet	10	1,3	8,19	0,1359	1,03
2	0,1068	Desgleichen	10	2,2	6,94	0,1152	1,08
3	0,1010	Nicht getrocknet	10	3,1	5,69	0,0942	0,933
4	0,1314	Desgleichen	10	1,95	7,28	0,1206	0,918

Aus diesen Werten ergibt sich, daß Myrobalanenauszug bei der Titration mit Kupfersulfat sich annähernd ebenso verhält wie reine Gerbsäure. Auffallend erscheint, daß der Kupfersulfatverbrauch bei der nicht getrockneten Probe kleiner ist, wie nach vorgehendem Trocknen. Um festzustellen, ob dieser Unterschied vielleicht durch zufällige Analysenfehler bedingt

sei, wurden noch weitere Titrationen ausgeführt. Zur Verwendung gelangte hierbei eine Gerbsäurelosung, von der 1 ccm einem Gehalte von 0,01068 g wasserfreien Tannins entsprach. 10 ccm der Kupfersulfatlösung entsprachen im Mittel 10,45 ccm der Gerbsäurelösung = 0,1116 g Tannin.

Tabelle 27.

Verhalten von Myrobalanenauszug gegen Kupfersulfat

Nr. des Versuchs	Angewandte Myrobalanen g	Behandlung	Angewandte $CuSO_4$-Lösung ccm	Zur Rücktitration verbrauchte Gerbsäurelösung ccm	Verbrauch an $CuSO_4$-Lösung ccm	Gefundene Gerbsäure g	Gerbsäure, entsprechend 1 g Myrobalanenauszug g
1	0,1239	Rückstand bei 110° getrocknet	10	1,0	9,05	0,1010	0,815
2	0,1239	Desgleichen	10	0,6	9,43	0,1052	0,849
3	0,1256	Desgleichen	10	0,0	10,0	0,1116	0,889
4	0,1256	Desgleichen	10	0,7	9,33	0,1041	0,829
5	0,1181	Desgleichen	10	0,3	9,71	0,1083	0,917
6	0,1181	Desgleichen	10	0,3	9,71	0,1083	0,917
7	0,1313	Nicht getrocknet	10	0,7	9,33	0,1041	0,793
8	0,1313	Desgleichen	10	1,0	9,05	0,1010	0,769
9	0,1321	Desgleichen	10	0,5	9,52	0,1063	0,804
10	0,1321	Desgleichen	10	0,8	9,24	0,1031	0,781

Auch in diesen Versuchen bleibt die auffallende Tatsache bebestehen, daß der Rückstand der Essigesterausschüttelung aus Myrobalanenauszug nach dem Trocknen bei 110° einen höheren Verbrauch an Kupfersulfat aufweist, wie im ursprünglichen Zustande unmittelbar nach dem Verdampfen des Essigesters.

Der Rückstand muß demnach während des Trocknens gewisse Veränderungen erleiden, die den höheren Kupfersulfatverbrauch bedingen. Welcher Art diese Vorgänge aber sind und worin sie ihren Grund haben, läßt sich zur Zeit ebensowenig entscheiden wie die Frage, worauf die verhältnismäßig großen Abweichungen zwischen den einzelnen Werten gleich behandelter Proben zurückzuführen sind. Hierfür ist das eigentliche Wesen der Umsetzung zwischen Gerbsäure und Kupfersulfat noch zu wenig aufgeklärt. Bemerkenswert ist, daß in der Mehrzahl der Versuche der Kupfersulfatverbrauch von Myrobalanenauszug jedenfalls kleiner ist, wie bei Verwendung von reiner Gerbsäure. Jedoch liegen die Zahlen der

letzten Spalte in der zuletzt angeführten Tabelle durchschnittlich höher, wie bei den jodometrischen Versuchen.

Schließlich wurde auch noch die kolorimetrische Arbeitsweise zum Vergleiche herangezogen. Zu diesem Zwecke wurde der wässerige Myrobalanenauszug in der üblichen Weise mit Essigester ausgeschüttelt, der Essigester verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die sehr verdünnte wässerige Lösung des Rückstandes wurde sodann mit Ammoniummolybdatlösung versetzt und kolorimetrisch mit einer gleich behandelten reinen Gerbsäurelösung von bekanntem Gehalt verglichen. 10 ccm der Myrobalanenlösung hinterließen beim Eindampfen einen Trockenrückstand von 0,0103 g. 0,1 mg Gerbsäure gab die gleiche Färbung wie 0,16 mg des Myrobalanenauszuges, 0,15 mg Tannin wie 0,22 mg Myrobalanen. Der Myrobalanenauszug zeigte demnach in diesen Versuchen einen Gehalt an gerbsäureartigen Stoffen entsprechend 62,5 und 68 % reiner Gerbsäure. Die Ergebnisse nähern sich also den auf jodometrischem Wege erhaltenen.

In entsprechender Weise wurden nunmehr auch noch andere Gerbstoffauszüge untersucht.

Die Auszüge aus Dividivi wurden mit 140 g des festen Gerbmateriales in der für Myrobalanen beschriebenen Weise hergestellt. Je 25 ccm des erhaltenen wässerigen Auszuges wurden nach dem in der Tintenanalyse üblichen Verfahren mit Essigester ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Essigesters verbleibende Rückstand wurde zwei Stunden bei 105—110° C. getrocknet, gewogen und dann mit Wasser aufgenommen. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle 28.

Verhalten von Dividiviauszug gegen Essigester.

Nr. des Versuchs	Ursprünglicher Gehalt von 25 ccm des wässerigen Auszuges g	Davon in Essigester übergehend (2 Stunden bei 110° getrocknet) g	Wasserlöslicher Anteil des Rückstandes g
1	1,2648	0,4636 (= 36,7 %)	0,4002
2	1,2684	0,4875 (= 38,4 %)	0,4086

Von den in dem wässerigen Dividiviauszuge vorhandenen Stoffen geht demnach nur etwas mehr als 1/3 in den Essigester mit über. Bei dem nachherigen Aufnehmen mit Wasser bleibt wieder ein kleiner Teil des Trockenrückstandes ungelöst.

Um festzustellen, ob der in Wasser lösliche Teil des Essigester-
:standes im wesentlichen die Reaktionen von Gerb- und Gallus-
'e aufweist, wurde mit neuen Proben sein Verhalten gegen Jod
ähnlicher Weise, wie bei der Prüfung des Myrobalanenauszuges
hrieben, untersucht. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Tabelle 29.

Titration von Dividivirückstand mit Jod.

r. Ver-hs	Angewandter Dividivirückstand g	Angewandte Jodlösung ccm	Gefundenes Thiosulfat ccm	Entsprechende Jodlösung ccm	Jodverbrauch ccm	Gefundene Gerbsäure g	Gerbsäure, entsprechend 1 g Dividivirückstand g
	0,0767	30	18,60	19,50	10,50	0,0620	0,808
	0,0767	30	19,20	20,12	9,88	0,0585	0,762
	0,1151	30	15,55	16,30	13,70	0,0809	0,703

Der Jodtiter des Thiosulfats betrug hierbei 1,048 Aus den
len der Tabelle 29 folgt, daß etwa 70—80 % des Rückstandes
Dividiviauszug bei der Tintenanalyse als Gerb- und
llussaure erscheinen würden.

Schließlich wurde noch in gleicher Weise wie vorher das Ver-
en der wässerigen Auszüge aus den Rinden von Fichte,
he und Mimose gegen Essigester untersucht. Hierbei stellte
folgendes heraus:

Tabelle 30.

erhalten wasseriger Auszuge von Fichte, Eiche und Mimose gegen Essigester

des uchs	Material	Ursprünglicher Gehalt von 25 ccm des wässerigen Auszuges g	Davon in Essigester übergehend (2 Stunden bei 110° getrocknet) g	In Wasser löslicher Anteil des Rückstandes g
1	Fichte	0,4878	0,0631 (= 12,9 %)	0,0543 (= 11,1 %)
2	Eiche	0,7285	0,0638 (= 8,8 %)	0,0075 (= 1,0 %)
3	Mimose	0,9623	0,1488 (= 15,5 %)	0,0606 (= 6,3 %)

Aus den Zahlen der Tabelle 30 geht hervor, daß bei der An-
enheit der zuletzt genannten Gerbmaterialien in Tinten nur ein

sehr kleiner Bruchteil des angewandten Materiales als Gerb- und Gallussäure erscheinen würde.

Faßt man die gesamten hier mitgeteilten Beobachtungen über das Verhalten verschiedener Gerbstoffauszüge gegen die in der Tintenanalyse üblichen Verfahren zusammen, so folgt aus den angeführten Versuchen, daß **ein grundsätzlicher Unterschied** zwischen den zuerst untersuchten Materialien, Myrobalanen, Dividivi und Galläpfeln **nicht** besteht. Es geht zwar von den beiden erstgenannten Stoffen nur ein Teil der in Wasser löslichen Bestandteile in den Essigester über, jedoch unterscheidet dieser Bruchteil sich nicht grundsätzlich von reiner Gerb- und Gallussäure. Bei der Nachprüfung mittels eines der früher erwähnten Verfahren (Titration mit Kupfersulfat oder Jod oder kolorimetrische Bestimmung mit Ammoniummolybdat) werden stets ungefähr 2/3 des in Essigester löslichen Anteiles als Gerb- und Gallussäure anzusprechen sein.

Bedenkt man ferner, daß es möglich sein wird, den in Essigester unlöslichen Anteil des Gerbstoffauszuges durch geeignete Behandlung vor Herstellung der Tintenmischung zu entfernen, so wird es bei Anwendung genügender Mengen des betreffenden Auszuges nicht möglich sein, auf Grund der chemischen Analyse den vollständigen oder teilweisen Ersatz des Galläpfelauszuges durch eines der anderen eisenbläuenden Gerbmaterialien zu erkennen. Anderseits folgt aus den Versuchen Schluttigs und Neumanns[1]), daß die Tiefe der Färbung und die Lichtbeständigkeit der Schriftzüge von Tinten, die z. B. mit Dividivi, Myrobalanen, Valonea, Sumach und Hämatoxylin hergestellt waren, den aus reiner Gerbsäure gewonnenen in keiner Weise nachstehen. Da somit kein Grund vorliegt, die Forderung aufrecht zu erhalten, daß die zur Tintenbereitung zu verwendende Gerb- und Gallussäure aus Galläpfeln gewonnen werden muß, so wird bei einer etwaigen zukünftigen Abänderung der heutigen „Grundsätze für amtliche Tintenprüfung" jede Bedingung betreffs der Herkunft der Gerb- und Gallussäure am besten fallen gelassen werden.

b) Bestimmung des Eisens.

Sehr viel einfacher als die Bestimmung der Gerb- und Gallussäure gestaltet sich die Ermittlung des Eisengehaltes der Tinte, welche

[1]) Vergl. S. 48.

zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt wird[1]): 10 ccm der Tinte werden in einem etwa 50 ccm fassenden Porzellantiegel zur Trockne verdampft. Eine Verflüchtigung des Eisens als Chlorid — in den meisten Eisengallustinten ist freie Salzsäure vorhanden — findet hierbei nicht in merklichem Maße statt Versuche, bei welchen der Tinte zur Vermeidung der Sublimation von Eisenchlorid einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vor dem Eindampfen zugesetzt waren, ergaben bei der Analyse die gleichen Zahlen wie ohne Zusatz von Schwefelsäure oder mit Zusatz von 1 ccm konzentrierter Salzsäure. Der Trockenrückstand wird am besten in einer Muffel so lange auf Rotglut erhalten, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist.

Man versetzt sodann mit 1—2 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,124, erhitzt den mit einem Uhrglas bedeckten Tiegel auf dem Sandbade zum gelinden Sieden der Säure, bis alles gelöst ist, fügt 1—2 ccm Chlorwasser hinzu, bis die Flüssigkeit eben danach riecht, und verdampft zur Trockne. Die Anwendung von Bromwasser an Stelle des Chlorwassers ist zu vermeiden, da Eisenbromidlösung beim Eindampfen teilweise in Eisenbromür und freies Brom zerfällt.

Der Trockenrückstand wird mit etwa 0,5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, bei aufgelegtem Uhrglase bis zur Lösung der basischen Eisenoxydsalze schwach erwärmt, nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm Wasser aufgenommen und etwa 1 g Jodkalium hinzugefügt. Nach gehörigem Umrühren mit einem Thermometer wird das ausgeschiedene Jod sofort mit $^1/_{10}$ normaler Thiosulfatlösung bis nahe zur Entfärbung abtitriert und die Lösung sodann schnell stufenweise zur vollständigen Abscheidung des Jods auf 55° erwärmt — höhere Wärmegrade sind wegen der leichten Oxydierbarkeit des Eisens, sowie der Flüchtigkeit des Jodes zu vermeiden —, wobei das sich ausscheidende Jod immer sogleich durch Thiosulfat entfernt wird. Zur genauen Bestimmung des Endpunktes kann man der fast entfärbten Lösung zum Schluß etwas Stärkelösung hinzufügen, jedoch muß in diesem Falle die Flüssigkeit erst wieder abgekühlt werden, da die blaue Farbe der Jodstärke bereits bei etwa 30° verschwindet.

Bei Innehaltung der angegebenen Bedingungen liefert die jodometrische Bestimmung des Eisens gute Ergebnisse, zumal der End-

[1]) Rothe u. Hinrichsen, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 24 (1906) 285

punkt der Umsetzung noch wesentlich schärfer zu erkennen ist, wie bei der Titration mit Permanganat.

* *

Nach den beschriebenen Verfahren ist es möglich, den Gehalt einer Tinte an Gerb- und Gallussäure, wie auch an Eisen zu ermitteln. Um festzustellen, ob eine Tinte den Grundsätzen für amtliche Tintenprüfung genügt, bedarf es außer diesen beiden Bestimmungen noch der leicht auszuführenden Prüfung auf Leichtflüssigkeit und Nichtklebrigkeit der Tinte. Man ist also auf Grund der angeführten Untersuchungen im stande, die Tintenprüfung gemäß den für Preußen gültigen „*Grundsätzen*" mit einiger Sicherheit durchzuführen.

c) *Ermittlung des Sauregehaltes von Tinten.*

Außer von dem Gehalt einer Tinte an Gerb- und Gallussäure, sowie an Eisen hängt die Schwärze der Schriftzüge von dem Gehalte der Tinte an freier Säure ab. Die Ermittlung des Säuregrades ist ferner auch deshalb besonders wichtig, weil durch die Menge der freien Säure in der Tinte in hohem Maße auch das Verhalten der Tinte gegen Feder und Papier bedingt ist. Je mehr Säure vorhanden ist, umsomehr wird naturgemäß die Stahlfeder angegriffen werden und umso leichter wird wohl auch die Schrift durch das Papier hindurchdringen.

Für die Ermittlung des Gehaltes der freien Säure in Tinten[1]) war bisher noch kein Verfahren bekannt. Es lag nahe, zu diesem Zwecke die Umsetzung mit Calciumkarbonat zu benutzen und aus dem durch die Kohlensäureentwicklung bedingten Gewichtsverlust, welcher in einer abgewogenen Menge Calciumkarbonat auf Zusatz einer bestimmten Menge Tinte eintrat, Rückschlüsse auf die Menge der vorhandenen freien Säure zu ziehen. Derartige Bestimmungen sind z. B. in dem bekannten kleinen Apparate von Mohr leicht auszuführen.

Für die Prüfung von Eisengallustinten ist jedoch dieses Verfahren nicht anwendbar, da die Gegenwart von Eisenoxydsalzen die glatte Umsetzung zwischen freier Säure und kohlensaurem Kalk stört. Da auch das Eisen in Karbonat umgewandelt wird, und

[1]) Hinrichsen, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 25 (1907) 122.

n einen Teil der Kohlensäure wieder abspaltet, kann der Gewichtsust während des Vorganges bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen it als Maß für die vorhandene freie Säure angesehen werden.

Auch andere bekannte Verfahren zur Säurebestimmung wie Entwicklung von Wasserstoff auf Zusatz von Metallen, . Zink, oder der an letzteren durch Säuren hervorgerufene wichtsverlust, erwiesen sich in dem hier betrachteten Falle ht als brauchbar Ebenso mußten naturgemäß schon wegen dunklen Färbung der Flüssigkeit alle Titrationsverfahren sagen, abgesehen davon, daß Alkalien ja auch in hohem Maße Gerb- und Gallussäure einwirken.

Mehr Erfolg versprach die Ermittlung des Säuregrades durch kettenmessung. Das Prinzip dieser Arbeitsweise ist folgendes: h der Theorie der elektrolytischen Dissoziation nimmt man bentlich an, daß die anorganischen Säuren, Basen und Salze in seriger Lösung bis zu einem bestimmten Betrage in elektrisch dene Spaltungsstücke der Moleküle, die Ionen, zerfallen sind. n Säuren gemeinsam ist die Fähigkeit, in wässeriger Losung sserstoffionen abzuspalten. Die Menge der in Lösung vordenen Ionen hängt einerseits von der Stärke der Säuren, ander- von dem Grade der Verdünnung ab Je verdünnter die Lösung in umso höherem Maße sind die Moleküle in Ionen gespalten, bei endlicher" Verdünnung ist der Zerfall vollständig.

Nun hat ferner Nernst[1]) die folgende Gesetzmäßigkeit abitet: taucht man z. B. eine Silberblechelektrode in konzentrierte, zweite in verdünnte Lösung von Silbernitrat in Wasser, und verlet man beide Silberbleche miteinander, so zeigt sich eine elektroorische Kraft, deren Größe auf thermodynamischem Wege berechnet den kann. Der Spannungsunterschied ist nämlich proportional dem arithmus des Verhältnisses der Silberionenkonzentrationen in der zentrierten und der verdünnten Lösung des Silbersalzes: $\pi = K . \ln \frac{c_1}{c_2}$, n π die elektromotorische Kraft, c_1 und c_2 die Ionenkonzentrationen den beiden Lösungen bedeuten. Man kann also, wenn die eine beiden Konzentrationen bekannt ist, durch Messung der elektroorischen Kraft gegen eine Lösung desselben Salzes von anderer zentration unter den vorstehend beschriebenen Versuchsbedingungen Hilfe der Nernstschen Formel die Konzentration der zweiten ung berechnen.

[1]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 617, 4 (1889) 129.

Das gleiche wie für das Silber gilt auch für Wasserstoff. Lösungen, welche Wasserstoffionen enthalten, sind nun, wie vorher erwähnt, die Säuren. Man kann demnach die Konzentration einer Säurelösung ermitteln, indem man die elektromotorische Kraft mißt, welche die Säure unbekannter Konzentration gegen eine andere von bekanntem Gehalte bei Anwendung von Wasserstoffelektroden liefert. Elektroden, welche die Eigenschaften von solchen Wasserstoffelektroden besitzen, kann man praktisch erhalten, indem man platinierte Platinbleche anwendet, die beständig von Wasserstoff umspült werden.

Zur Messung der elektromotorischen Kräfte bedient man sich zweckmäßig eines Kapillarelektrometers [1]). Jedoch braucht auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung an dieser Stelle nicht näher eingegangen zu werden. Denn die nach diesem Verfahren angestellten Versuche, bei denen z. B Tinte gegen eine Salzsäure bekannter Konzentration geschaltet wurde, führten nicht zu brauchbaren Ergebnissen, da der in der Tinte enthaltene vorläufige Farbstoff sich während des Versuchs auf dem Platin zum Teil niederschlug und hierdurch die Genauigkeit der Messung stark beeinträchtigt wurde.

Dagegen gelang es, auf anderem Wege sehr einfach zum Ziele zu kommen [2]). Wie nämlich aus den bemerkenswerten Untersuchungen von Friedenthal [3]) und Salm [4]) hervorgeht, ist ein bestimmter Säuregrad, in neuerer Ausdrucksweise: ein bestimmter Gehalt an Wasserstoffionen, einer Lösung gekennzeichnet durch besondere Farbenumschläge von Indikatoren. Teilt man das Gesamtgebiet der möglichen Reaktionsstufen, beginnend mit der stärksten Salzsäure über den Neutralitätspunkt hinweg bis zur stärksten Lauge, in einzelne Stufen z. B. nach Zehnerpotenzen der Normalität von Säuren und Basen (1 normal, 1:10 normal, 1:100 normal u. s. f.), so läßt sich für jede derartige Stufe ein Indikator angeben, der gerade bei dem betreffenden Gehalt an Wasserstoffionen (Säurenormalität) oder Hydroxylionen (Normalität der Lauge) einen Farbenumschlag aufweist. Z. B. färbt sich Methylviolett mit konzentrierter Salzsäure (spez. Gew.

---

[1]) Näheres siehe z. B Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen, 2 Aufl, S. 337.

[2]) Hinrichsen a. a. O.

[3]) Friedenthal, Zeitschr. f Elektrochem 10 (1904) 114.

[4]) Salm, Zeitschr. f Elektrochem. 10 (1904) 342; Zeitschr f. physik Chem. 57 (1907) 456. Vergl. auch Saleßky, Zeitschr f. Elektrochem. 10 (1904) 204; Fels, Ebenda 10 (1904) 208.

124, 2 normal an Wasserstoffionen) goldgelb, mit 1 normaler Säure ·isiggrün, mit 1 : 10 normaler Säure grün, 1 : 100 normaler blau, : 1000 normaler violett. Bringt man daher zu einer Lösung von alzsäure einen Tropfen Methylviolettlösung, so tritt je nach der Noralität der Säure eine bestimmte Färbung der Lösung auf, die unittelbar als Maß für den Gehalt der Flüssigkeit an Wasserstoffionen elten kann. Ist die Farbe violett, so muß die Säure jedenfalls :hwächer als 1 : 100 normal sein. Man wird daher zu einer neuen leinen Menge der Flüssigkeit einen Tropfen einer anderen Indikator›sung hinzugeben, deren Farbenumschläge beispielsweise die Stufen : 1000, 1 : 10000, 1 : 100 000 normal kennzeichnen, u. s. f. bis zum [eutralpunkt (1 000 000 normal an Wasserstoffionen) und darüber inaus in das Gebiet der basischen Reaktion bis zur stärksten Kaliuge (etwa 2 normal an Hydroxylionen).

So schlägt z. B. Salm [1]) zur Erkennung der sauren Stufen 2 noral an Wasserstoffionen (stärkster bekannter Säuregrad, in der nach›lgenden Uebersicht mit A bezeichnet), 1 normal (B), $^1/_{10}$ normal l0^{-1}), $^1/_{100}$ normal (10^{-2}) u. s. f., bis zum Neutralpunkt 10^{-7} normal n Wasserstoffionen die folgenden Farbumschlage von Indikatoren vor:

Tabelle 31

Indikator	A	B	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
[auvein . .	gelb	grün	grün-blau	blau	violett	—	—	—	—
ongorot .	blau	—	—	—	blau	violett	scharlach	—	—
lizarinsulfosaures Natrium	gelb-grün	—	—	—	—	—	braun	rot	—
osolsäure . .	gelb	—	—	—	hell bräunlich	—	—	hell bräunlich	rosa

Weiter würden sich dann die alkalisch reagierenden Stufen anchließen.

Da dieses Verfahren auf Eisengallustinten wegen der iefen Eigenfärbung der hier zu prüfenden Flüssigkeiten nicht ohne veiteres anwendbar ist, verfährt man am besten folgenlermaßen: Man tränkt Filtrierpapier mit der Lösung des betreffenlen Farbstoffes, den man als Indikator anwenden will, z. B. Methyl›range, und taucht einen Streifen des so hergestellten Indikatorpapieres

[1]) Salm, Zeitschr. f physik Chem 57 (1907) 456

in die zu prüfende Tinte ein. Während des Aufsaugens findet dann eine Entmischung der ursprünglichen Flüssigkeit statt, indem die Wasserstoffionen der freien Säure am schnellsten von den Tintenbestandteilen hinaufdiffundieren. In der obersten der sich bildenden Zonen ist daher der durch die Säure auf dem Indikatorpapiere bewirkte Farbenumschlag deutlich sichtbar.

Vorteilhaft ist es, den in der Tinte vorhandenen vorläufigen Farbstoff, der die Erkennung des etwaigen Umschlages der Indikatorfärbung erschweren könnte, vorher auszusalzen. Man verfährt daher am besten in folgender Weise[1]): 10 ccm der Tinte werden in ein kleines Porzellanschälchen gegeben, 10—20 g Kochsalz hinzugefügt und ein Streifen des Indikatorpapieres von etwa 3 cm Breite und 25 cm Länge in das Gemisch hineingehängt.

Die Zeit, nach welcher die Reaktion deutlich zu beobachten ist, hängt von den Eigenschaften des angewandten Filtrierpapieres ab. Im allgemeinen genügen einige Minuten, um einen etwaigen Farbenumschlag festzustellen.

Die Versuche sind naturgemäß in einem säurefreien Raume auszuführen.

Welcher Gehalt der Tinten an freier Säure erforderlich und zulässig ist, um ein für urkundliche Zwecke möglichst brauchbares Material zu liefern, muß durch die Praxis entschieden werden. Sobald auf Grund entsprechender Vereinbarungen zwischen Fabrikanten und Behörden ein geeigneter Säuregrad aufgefunden sein wird, wird es möglich sein, mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens unter Anwendung der geeigneten Indikatoren festzustellen, ob die fragliche Tinte der Bedingung eben dieses Säuregrades genügt oder nicht.

d) Untersuchung auf andere Bestandteile.

Für die Untersuchung von Eisengallustinten wird im allgemeinen die Ermittlung der Gerb- und Gallussäure, des Eisens und der freien Säure genügen, denn von diesen Bestandteilen hängt ja die Schwärze und die Haltbarkeit der Schriftzüge ab. Trotzdem kann es in manchen Fällen erforderlich sein, wenigstens qualitativ auf andere etwa in der Mischung vorhandene Stoffe zu prüfen. Im folgenden seien daher kurz einige Anhaltspunkte zur genauen Untersuchung von Tinten in Anlehnung an Vorschläge Priors[2]) gegeben.

[1]) Hinrichsen a. a. O

[2]) Dammers Lexikon der Verfälschungen. Leipzig, Weber 1887, S. 913.

Zur Prüfung auf mineralische Bestandteile wird $^1/_4$ Liter des Materiales eingedampft, verascht, und die Asche nach den bekannten Verfahren der qualitativen Analyse untersucht. Falls flüchtige Stoffe, wie Arsen oder Quecksilber, zugegen sein können, darf die Zerstörung der organischen Stoffe naturgemaß nicht durch Glühen, sondern muß auf anderem Wege erfolgen. Zu diesem Zwecke eignet sich besonders die von Rothe[1]) vorgeschlagene Arbeitsweise unter Anwendung von starker Salpeter- und Schwefelsäure. Die Oxydation wird zweckmäßig nach dem Eindampfen der Tinte in einem kleinen Jenenser Glaskolben (von 300 ccm Inhalt) ausgeführt Man fügt zu dem Trockenrückstande 1—2 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5—10 ccm Salpetersäure, deren Stärke sich nach der Angreifbarkeit der zu zersetzenden Stoffe richten muß, und dampft bis zur Verjagung der Salpetersäure ein. Der Zusatz von Salpetersäure und das Eindampfen wird wiederholt, bis die zurückbleibende Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Sodann wird auch die Schwefelsäure verjagt, der Rückstand mit Wasser oder Säure aufgenommen und in üblicher Weise analysiert.

Zur Ermittlung der Art der freien Säure empfiehlt Prior, die Tinte mit Wasserdampf zu destillieren, wobei die freie Säure in das Destillat mit übergeht. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß z. B. bei Anwesenheit von Eisenchlorid die durch Hydrolyse in der wässerigen Lösung abgespaltene Salzsäure die Ergebnisse trüben kann, zumal wenn als freie Säure, etwa mit Wasserdampf, nicht flüchtige organische Säuren zugesetzt waren. Die Gegenwart von Schwefelsäure kann schon durch die beim Erhitzen eintretende Verkohlung nachgewiesen werden. Der beim Eindampfen verbleibende Rückstand würde ferner bei Anwesenheit von Schwefelsäure infolge von Wasserentziehung feucht bleiben. Von anderen hygroskopischen Stoffen, wie Glyzerin, Chlorcalcium oder Traubenzucker, die zur stärkeren Verdickung, namentlich Kopiertinten, zugesetzt werden, unterscheidet sich die Schwefelsäure durch die Entwicklung weißer Dämpfe beim Erhitzen.

Zur Bestimmung der organischen Bestandteile empfiehlt Prior, den beim Eindampfen der Tinte verbleibenden Rückstand mit Sand zu mischen und dann zunächst mit Aether auszuziehen. In Lösung gehen hierbei Phenol und Salicylsäure. Zur Erkennung von Phenol wird der Rückstand nach dem Verjagen des Aethers mit Bromwasser versetzt, wobei ein weißer Niederschlag von Tribrom-

[1]) Rothe, Mitteil. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 25 (1907) 105.

phenol ausfällt. Außerdem ist Karbolsäure ja ohne weiteres am Geruch zu erkennen. Salicylsäure liefert auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine tiefviolette Färbung. Da letztere Reaktion durch die Anwesenheit geringer Mengen von Gerbsäure oder Farbstoff in der ursprünglichen aus dem Tintenrückstand gewonnenen ätherischen Lösung beeinträchtigt werden kann, empfiehlt Prior das folgende Verfahren zum Nachweis der Salicylsäure:

Die wässerige Lösung des Aetherrückstandes wird mit einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Petroläther ausgeschüttelt, die ätherische Schicht bis auf wenige Kubikzentimeter eingedampft, noch heiß mit Wasser und Eisenchlorid versetzt, geschüttelt und durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter gegossen. Die wässerige Lösung, welche die Salicylsäure enthält, geht mit violetter Farbe durch das Filter hindurch, während die Petrolätherschicht auf dem Filter zurückbleibt.

Der ursprünglich beim Eindampfen der Tinte erhaltene Rückstand wird nunmehr mit Alkohol ausgezogen. In Lösung gehen Farbstoffe und freie Gerbsäuren. Zum Nachweis der letzteren dampft man die alkoholische Lösung ein, nimmt mit Wasser auf, filtriert und prüft mit Ferrosulfat oder Leimlösung. Zu beachten ist, daß auch Glyzerin und Zucker mit in den Alkohol übergehen können.

Schließlich wird der ursprüngliche Eindampfrückstand noch mit Wasser ausgezogen, wobei Zucker, Dextrin und Gummi arabicum gelöst werden. Man versetzt die wässerige Lösung mit der doppelten Raummenge Alkohol. Hierbei werden Dextrin und Gummi ausgefällt. Im Filtrat wird auf Zucker geprüft. Der Niederschlag von Dextrin und Gummi wird in Wasser gelöst und im Polarisationsapparate untersucht. Dextrin dreht nach rechts, während Gummi arabicum Linksdrehung aufweist.

Der nach dem Ausziehen mit Aether, Alkohol und Wasser verbleibende Rückstand kann außer gerb- und gallussaurem Eisen und Kohle noch humusartige Stoffe enthalten, die z. B. bei Blauholztinten durch die Einwirkung von Kaliumbichromat auf Blauholzauszug entstehen. Sie sind leicht an dem Auftreten eines brenzlichen Geruches beim Erhitzen zu erkennen.

B. Physikalische Prüfungen.

a) Haltbarkeit der Tinte.

Bereits Schluttig und Neumann heben in ihrer Zusammenstellung der an Tinten zu stellenden Anforderungen (vergl. S. 16) die

Haltbarkeit besonders hervor. Daß die Haltbarkeit im Glase für die Bewertung einer Tinte wesentlich sein muß, leuchtet ohne weiteres ein. Wenn eine Tinte zu urkundlichen Zwecken Verwendung finden soll, kommt es ja nicht nur darauf an, daß sie im Augenblick des Oeffnens der Flasche den für Tinten der Klasse I vorgeschriebenen Bedingungen genügt, sondern daß sie ihre Eigenschaften auch solange unverändert behält, als sie im Tintenfaß benutzt wird. Sobald aber die fragliche Tinte keine genügende Haltbarkeit im Glase besitzt, also mit der Zeit beim Stehen mehr oder weniger absetzt und Krusten bildet, ist zu befürchten, daß sie durch die Ausscheidungen gerade von ihren wesentlichen Bestandteilen so viel einbüßt, daß ihre Zusammensetzung den ursprünglichen Anforderungen nicht mehr entspricht.

Ueber die Natur der im Tintenfasse abgesetzten Niederschläge war bisher noch so gut wie nichts bekannt. Infolgedessen mußten auch über diese Frage zunächst Untersuchungen angestellt werden [1]).

Es handelte sich zunächst darum, festzustellen, inwieweit längeres Stehen der Tintenproben in verschlossenen Flaschen eine Veränderung der urspünglichen Zusammensetzung hervorruft. Zu diesem Zwecke wurden einige Tintenproben der Klasse I, welche im Jahre 1904 nach dem vorher beschriebenen Essigesterverfahren auf ihren Gerb- und Gallussäuregehalt geprüft worden waren, von neuem analysiert (im Jahre 1907), und zwar wurden sowohl die Bestimmung der Gerb- und Gallussäure wie die Ermittelung des Eisengehaltes der Proben ausgeführt

In der folgenden Zusammenstellung sind die alten und neuen Analysenergebnisse wiedergegeben (siehe Tabelle 32, S. 124).

Aus den Zahlen der Tabelle 32 geht mit Sicherheit hervor, daß bei dem dreijährigen Stehen der Proben eine beträchtliche Verringerung des Gehaltes an Gerbsäure und Gallussäure eingetreten ist. Bei der Hälfte der untersuchten Tinten war der Betrag unter 30 g im Liter gesunken. Die Proben würden also nicht mehr den Bedingungen der Klasse I genügen. Dementsprechend waren die mit den betreffenden Proben hergestellten Schriftzüge nach der genügenden Zeit nicht schwarz, sondern nur grauschwarz gefärbt.

Dagegen war der Eisengehalt trotz des jahrelangen Stehens im wesentlichen unverandert geblieben.

[1]) Hinrichsen u. Kedesdy, Mitteil d. Kgl. Materialprüfungsamtes 25 1907) 317.

Tabelle 32.

Veränderung der Zusammensetzung von Eisengallustinten bei dreijährigem Lagern.

Bezeichnung der Probe	Gehalt an Gerb- und Gallussäure		Eisengehalt	
	1904	1907	1904	1907
	g im Liter	g im Liter	g im Liter	g im Liter
1	50,5	23,9	7,6	7,5
2	49,6	42,1	7,5	7,7
3	46,0	37,7	7,6	7,7
4	40,7	35,5	3,9	3,9
5	36,4	20,9	7,2	7,3
6	33,4	28,8	4,5	4,6

Diese Tatsache erscheint nun in hohem Maße auffällig. Denn alle untersuchten alten Proben wiesen in mehr oder minder großem Betrage Bodensatz auf. Und wenn es auch bisher in der Literatur nicht besonders ausgesprochen wurde, so wurde doch wohl stillschweigend stets die Voraussetzung gemacht, daß die sich im Glase abscheidenden Krusten aus Verbindungen des Eisens mit Gerb- und Gallussäure bestehen.

Versuche über das Verhalten von Tinten beim Verdunsten an freier Luft sind häufig ausgeführt. Die betreffenden Untersuchungen sind früher[1]) bereits eingehender besprochen worden. Man hoffte ja durch derartige Versuche die auf dem Papier beim Eintrocknen der Tinte unter der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft eintretenden Veränderungen aufklären und die Zusammensetzung etwa entstehender Verbindungen ermitteln zu können.

Nach den bei diesen Versuchen erhaltenen Befunden erschien es durchaus auffällig, daß in den im Kgl. Materialprüfungsamte untersuchten alten Tinten trotz erheblicher Krustenbildung der Eisengehalt der Flüssigkeit konstant geblieben war, während doch zu erwarten wäre, daß ein merklicher Anteil des Eisens in die Ausscheidungen hätte übergehen müssen. Diese Überlegung führte dazu, die gebildeten Krusten selbst zu analysieren.

Zu diesem Zwecke wurden die Abscheidungen aus den Gefäßen entfernt, auf einer Nutsche mit Wasser und Alkohol gründlich ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und auf porösen Tonplatten verrieben. Zum vollständigen Trocknen wurde das so er-

[1]) Vergl. S. 39.

altene Pulver in flachen Schalen ausgebreitet und 24 Stunden über onzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen Bei dieser Behandlungs-'eise blieb ein blauschwarzes, bröckeliges Pulver zurück, dessen Eisen-ehalt durch Glühen ermittelt wurde Der Glührückstand bestand in llen untersuchten Fällen aus reinem Eisenoxyd, wie die jodometrische estimmung des in Salzsäure gelösten Rückstandes ergab.

Auf diesem Wege wurden in 5 verschiedenen Proben die folgen-en Zahlen für den Eisengehalt der nach dreijährigem Stehen der 'inten abgesetzten Krusten ermittelt:

Tabelle 33

Eisengehalt von Ausscheidungen aus Tinten

Nr. der Probe	Eisen %
1	0,40
2	0,70
3	0,28
4	0,31
5	0,60

Von einer Verbindung des Eisens mit Gerb- und Gallus-äure kann also bei den durch Stehen von Tinten erzeugten Krusten ach diesen Ergebnissen keine Rede sein.

Um über die Natur der Ausscheidungen weitere Klarheit ı gewinnen, wurden die wie oben ausgewaschenen und getrockneten 'roben zunächst mit verdünnter Salzsäure nachgespült. Hierbei ging ur ein sehr geringer Teil des Niederschlages in Lösung, die durch en mitausgeschiedenen Farbstoff tiefblau gefärbt war. Die Ent-ırnung des Farbstoffes gelang vollkommener bei verdünnter alkoho-scher Salzsäure. Nach wiederholtem Auskochen mit diesem Reagens interblieb ein zum Teil hellgrauer, zum Teil etwas dunkler gefärbter .ückstand.

Wie aus der näheren Untersuchung des Körpers hervorging, estand er nicht, wie man wohl von vornherein hätte vermuten önnen, aus Gerbsäure. Vielmehr zeigte er das folgende Verhalten: lisen war in dem Rückstande nur noch in äußerst geringen Mengen nthalten, da beim Verbrennen so gut wie keine Asche zurück-lieb. In Kalilauge löste er sich mit tiefgelber Farbe Auf Zusatz on Salzsäure fiel die Verbindung, die also jedenfalls saurer Natur 'ar, in sehr fein verteilter Form wieder aus. Von dieser Säure 'urden ebenso wie von dem ursprünglichen Material der Krusten durch

Essigester nur sehr geringe Mengen aufgenommen. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand gab mittels Ferrisalz oder Molybdatlösung nur äußerst schwache Gerbsäurereaktion. Auch in Äther ist der Niederschlag unlöslich.

Aus alledem folgt, daß die bei längerem Stehen aus der Tinte abgesetzten Krusten jedenfalls nicht aus Eisentannat oder Eisengallat bestehen. Vielmehr deuten zumal die zuletzt angeführten Beobachtungen darauf hin, daß die Ausscheidungen durch Säuren gebildet werden, welche durch Kondensation und Oxydation von Gerb- und Gallussäure entstehen und deren Konstitution noch nicht bekannt ist.

Ähnliche Niederschläge wie in den untersuchten alten Tinten wurden auch nach mehrwöchigem Stehen einer nach den Angaben Schluttigs bereiteten „Normaltinte" (S. 29) beobachtet. Die Eigenschaften der Krusten entsprachen in allen Punkten denen der erwähnten Ausscheidungen. Die Unterschiede dieser Ergebnisse gegen die Werte von Schluttig und Neumann (vergl. S 39) dürften vielleicht auf die Gegenwart der freien Mineralsäure in der fertigen Tinte zurückzuführen sein, da hierdurch wohl das Eisen in Lösung gehalten, anderseits die Abscheidung schwerlöslicher organischer Säuren begünstigt wird.

Besonders bemerkenswert erscheint noch die Tatsache, daß anscheinend, soweit aus dem bisher vorliegenden spärlichen Material geschlossen werden kann, in Glasflaschen aufbewahrte Tinten reichlichere Krustenbildung aufweisen als solche, die in Tonkrügen gestanden hatten. Ein derartiger Unterschied erschiene nicht seltsam, da möglicherweise die Verharzung der Gerb- und Gallussäure durch das Licht begünstigt wird, demnach zu erwarten wäre, daß sie in durchsichtigen Glasflaschen leichter eintritt als in lichtundurchlässigen Tonkrügen. Diese Frage kann für neue etwa aufzustellende Lieferungsbedingungen für Tinten von Bedeutung werden.

Zur Prüfung einer Tinte auf Haltbarkeit schlagen Schluttig und Neumann das folgende Verfahren vor[1]): „Von der fraglichen Tinte werden, nachdem dieselbe drei Tage lang in der geschlossenen Versandflasche an kühlem Orte (10—15 ° C.) ruhig gestanden hat, jedesmal etwa 50 ccm aus der Mitte der Flüssigkeit herauspipettiert. Dieses Probenehmen geschieht sofort nach dem

[1]) Schluttig u. Neumann a. a. O. S. 81.

nen der Flasche. Die Probe wird sodann durch ein kleines Falten-
er aus feinstem, weißem Filtrierpapier filtriert, wobei man Sorge
gen muß, daß die durchfiltrierte Flüssigkeit nicht übermäßig mit
n Sauerstoff der Luft in Berührung kommt. Man wird daher alles
opfen zu vermeiden suchen und den Trichter so stellen, daß er mit
Spitze in das Filtrat taucht. Von diesem Filtrat pipettiert man
n genau 25 ccm in eine vollkommen reine und trockene Flasche
weißem Glase, welche 500 ccm faßt, zylindrische Form und ge-
en Boden besitzt. Die Höhe derselben beträgt 185 mm, ihr Durch-
sser 72 mm. Die Mündung wird lose durch eine Kappe aus Fließ-
pier bedeckt, damit nicht Staub u. dergl. in das Innere hineinge-
gen kann Läßt man die Kappe weg, so ist die Moglichkeit vor-
nden, daß in die eine Flasche mehr Staub gerät als in die andere,
s, da dieser nicht ohne Einfluß auf die Zersetzung ist, zu falschen
sultaten führen kann. Eine so beschickte Flasche, in welcher die
issigkeit etwa 12 mm hoch steht, wird nun in einem Raume auf-
tellt von Zimmertemperatur, in reiner, säure- und ammoniakfreier
ft. Sie erhält einen Platz in zerstreutem Tageslicht und wird nun
hrere Tage lang beobachtet. Will man dann die Flasche zur
neren Besichtigung in die Hand nehmen, so hat man jede schut-
ndc Bewegung sorgfältig zu vermeiden, da sonst etwa an der Ober-
che gebildete hautartige Ausscheidungen niedersinken, als Bodensatz
n Vorschein kommen und dadurch falsche Deutung finden würden."

Die so aufbewahrten Tintenproben sollen nach dem Vorschlage
hluttig und Neumanns bei Klasse I mindestens 14 Tage, bei
asse II mindestens 3 Tage vollkommene Haltbarkeit besitzen. Bei
außerordentlichen Bedeutung, welche die Frage der Haltbarkeit
n Eisengallustinten für urkundliche Zwecke besitzt, erscheint die
ifnahme einer solchen Bedingung in die *„Grundsätze für
tliche Tintenprüfung"* unerläßlich, zumal die Untersuchung
ßerst leicht auszuführen ist.

Unmittelbare Prüfung der Tinte auf Schwarzwerden der Schriftzüge.

Wenn auch die Ermittlung des Gehaltes einer Tinte an Gerb-
d Gallussäure, Eisen und freier Säure, von denen das Schwarz-
erden der Schriftzüge abhängt, mit einiger Sicherheit Schlüsse
f den Wert einer Urkundentinte erlaubt, so dürfte es doch in vielen
llen von Vorteil sein, zumal für den Fabrikanten selbst, ein Ver-

fahren zu besitzen, welches die unmittelbare Prüfung des Schwarzwerdens erlaubt. Da das einfache Probeschreiben wegen der Ungleichmäßigkeit des Aufdrückens der Feder auf das Papier zu Vergleichszwecken nicht gut verwendbar ist, haben Schluttig und Neumann die folgende „Streifenmethode" zu dem angeführten Zwecke vorgeschlagen [1]).

Hierbei wird ein Stück besten weißen Schreibpapieres (Papierklasse I, Stoffklasse I, Festigkeitsklasse I, Normalformat I) in einen unter 45° geneigten Rahmen eingespannt, der mit Schrauben versehen ist, welche das Papier glatt und straff wie ein Trommelfell zu spannen gestatten [2]).

Mit Hilfe einer mit Marke versehenen Glasröhre pipettiert man eine bestimmte Menge Tinte heraus, setzt das Glasröhrchen in senkrechte Lage auf das Papier auf (also gegen das Papier unter einem Winkel von 45°), und läßt sodann die Tinte auf dem unter 45° geneigten Papier herunterfließen. Um stets die gleichen Versuchsbedingungen zu erhalten, ist der Rahmen mit einer Rinne versehen, in welche die Pipette eingelegt werden kann. Die überschüssige, auf dem Papier herunterrinnende und von diesem nicht aufgenommene Tinte sammelt sich in einer anderen an der unteren Seite des Rahmens angebrachten Rinne.

Die Breite des entstehenden Streifens hängt von dem Flüssigkeitsgrade und der Adhäsion der Tinte am Papiere ab. Um die Fehlerquellen zu vermeiden, welche durch die Verschiedenheit dieser beiden Eigenschaften bei verschiedenen Tinten bedingt werden, empfiehlt es sich, die zu untersuchende Tinte vor Anstellung des Versuches mit der gleichen Raummenge destillierten Wassers zu verdünnen.

Die Menge der in dem Streifen enthaltenen Flüssigkeit ist nicht an allen Stellen dieselbe. Im allgemeinen wird am oberen Ende des Streifens die Schicht dünner sein als am unteren. Zu Vergleichszwecken genügt dies Verfahren jedoch durchaus, da die mit den zu vergleichenden Tinten erzeugten Streifen ja nebeneinander auf einem und demselben Bogen unter genau gleichen Bedingungen hergestellt werden, so daß die an entsprechenden Stellen der Streifen vorhandenen Tintenmengen als gleich gelten können.

[1]) Schluttig u. Neumann, „Die Eisengallustinten", S. 64 ff.

[2]) Geeignete Rahmen aus Holz oder Eisen können von dem mechanischen Institute Oskar Leuner an der technischen Hochschule zu Dresden bezogen werden.

Nach dem vollständigen Trocknen der Streifen wird das Papier dem Rahmen entfernt und acht Tage lang in einem säurestaubfreien Raume bei Zimmerwärme im zerstreuten Tageslichte Oxydation durch den Sauerstoff der Luft überlassen.

Als Norm für diese Prüfung schlagen Schluttig und Neuin auf Grund eingehender Versuche den Vergleich der zu unterenden mit einer „Normaltinte" von folgender Zusammenıng vor:

23,4 g Tannin,
7,7 g Gallussäure, (Kryst.),
30,0 g Eisenvitriol,
10,0 g Gummi arabicum,
2,5 g HCI entsprechend Salzsäure und
1,0 g Karbolsäure im Liter.

Für die Herstellung dieses Typus einer Eisengallustinte ən Schluttig und Neumann[1]) die folgende Vorschrift:

„Die Bereitung dieses Typus geschieht in der Weise, daß man nin und Gallussäure in etwas erwärmtem (bis etwa 50°) Wasser und dieser so weit als zulässig verdünnten Lösung dann die ımilösung, die Salzsäure, die Eisenvitriollösung und die Karbol·e zusetzt. Nachdem auf 1 Liter aufgefüllt und gut gemengt den ist, läßt man mindestens vier Tage an mäßig warmem Orte —15° C.) stehen und zieht darauf die klare Lösung von dem inschen gebildeten geringen Bodensatze ab. Dieser Bodensatz wird ens dadurch hervorgerufen, daß das Tannin wohl nie absolut rein den Handel kommt, sowie zweitens durch den Gummi, welcher, esehen von seinem Gehalt an anderen fremden Beimengungen, in;e seines Kalkgehaltes mit Eisenvitriol Gips niederschlägt. Eine lung des Tannins durch die Salzsäure ist, wenn man die Flüssig;en vorsichtig in möglichster Verdünnung mengt, bei diesen Quantiən nicht zu befürchten. In den meisten Fällen wird die über dem ıderschlag stehende Flüssigkeit nach vier Tagen so klar sein, daß nicht filtriert zu werden braucht. Da durch die Untersuchungen ı v. Schröder[2]) nachgewiesen wurde, daß Filtrierpapier nicht unleutende Mengen Gerbsäure absorbiert, ist überhaupt die Anwendung es solchen möglichst zu vermeiden."

Der so hergestellte Tintentypus ist nur schwach bläulich-

[1]) Schluttig u Neumann a. a. O. S. 73
[2]) v. Schröder, Dinglers polyt. Journ. 269 (1888) H. 1

grau gefärbt. Um die Vergleichung sicher durchführen zu können, muß der Typus bei jedem Versuche ebenso gefärbt werden wie die zu untersuchende Tinte. Nach den Angaben Schluttig und Neumanns[1]) lassen sich alle Farbtöne der in Tinte vorhandenen vorläufigen Farbstoffe mittels geeigneter Mischungen der Lösungen folgender vier Farbstoffe herstellen:

Blau = Bayrisch Blau D S F der Akt.-Ges. für Anilinfabr. in Berlin,

Rot = Nakarat S derselben Fabrik,

Grün = Säuregrün VBSPo von K. Oehler in Offenbach

Braun = Kastanienbraun derselben Fabrik

Durch den Zusatz der Farbstoffe könnte unter Umständen die Beurteilung des Wertes einer Tinte mittels der Streifenmethode erheblich erschwert werden. Dies gilt ganz besonders für Tinten, welche sogleich mit annähernd schwarzer Farbe aus der Feder fließen. Aus diesem Grunde schreiben Schluttig und Neumann vor[2]), „daß man das Papier, welches die Streifen des Typus und der zu prüfenden Tinte abwechselnd, und zwar mehrmals nebeneinander, enthält, in Bänder rechtwinklig zur Längsrichtung der Streifen zerschneidet und in allen Fällen eines dieser Bänder in Wasser, ein zweites in Alkohol von 85 %, ein drittes in Alkohol von 50 % taucht und darin mehrere Tage läßt". Durch diese Behandlung werden nämlich die löslichen Farbstoffe herausgewaschen. „Zeigt sich dann, daß bei einem der so behandelten Streifen derjenige der Tinte heller geworden ist als der des Typus, so ist die betreffende Tinte als nicht genügend widerstandsfähig, d. h. als entweder zu arm an Gallussubstanzen oder auch als zu sauer, zu verwerfen.

Wenn auch dieses Verfahren durch die Einfachheit seiner Ausführung sehr bestechend erscheint, dürfte doch die unmittelbare analytische Ermittlung des Gehaltes der Tinte an Gerb- und Gallussäure sowie an Eisen, für das übrigens Schluttig und Neumann eine Menge von 6 g im Liter vorschlagen, nicht zu umgehen sein.

* * *

Die Beurteilung des Schwarzwerdens der Schriftzüge, der Farbe, mit welcher die Tinte aus der Feder fließt, der Leicht-

[1]) Schluttig u. Neumann a. a. O. S. 74.

[2]) Schluttig u. Neumann a. a. O. S. 76

sigkeit und der Nichtklebrigkeit ist unmittelbar durch Herstellung von Schriftzügen mit der zu untersuchenden e möglich.

Mikroskopische und photographische Untersuchung von Schriftzügen (Erkennung von Schriftfälschungen).

Der Vollständigkeit halber seien noch die optischen Verfahren Tintenuntersuchung erwähnt, die zumal für gerichtliche Zwecke rundenfälschungen u. dergl.) von ausschlaggebender Bedeutung . Das Gebiet ist in vollendeter Weise von Dennstedt und igtländer in ihrem Buche „Der Nachweis von Schriftfälschungen, ;, Sperma u. s. w. unter besonderer Berücksichtigung der Photophie" [1]) behandelt worden. In diesem Werke werden unter anderem folgenden Fragen erörtert:

1. Sind Schriftzüge mit demselben Material hergestellt?
2. Sind auf einem Schriftstücke Schriftzeichen entfernt und eventuell an deren Stelle andere gesetzt worden?
3. Worin bestanden die entfernten Schriftzeichen?
4. Sind Schriftzüge meist derselben Urkunde zu gleicher oder zu verschiedener Zeit geschrieben; wenn das zweite zutrifft, welche sind älter?
5. Sind Schriftzüge, meist Namensunterschriften, aus freier Hand geschrieben, oder sind sie nach einer Vorlage durchgezeichnet oder mechanisch durchgepaust?
6. Wie lautete eine überkleckste oder sonst unleserlich gemachte Schrift?
7. Befinden sich auf einem Papier Schriftzüge von Geheimtinten?

Im folgenden seien einige wichtige auf Eisengallustinten ügliche Punkte in kurzem Auszuge wiedergegeben. Wegen aller zelheiten muß natürlich auf das Original verwiesen werden, das on der zahlreichen instruktiven Abbildungen wegen für jeden, der praktisch mit diesem Gebiete beschäftigt, unentbehrlich ist[2]).

Der Wert der mikroskopischen und noch mehr der mikrophotophischen Prüfung, d. h. der Photographie bei gleichzeitiger starker größerung, wie sie auch für das Studium von Metalllegierungen utzt wird, für die Beantwortung der ersten Frage, ob verschiedene

---

[1]) Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1906.

[2]) Vergl. auch Kynast, Archiv für gerichtliche Schriftuntersuchungen und vandte Gebiete. Leipzig, J. A. Barth 1 (1907/08) 274.

Schriftzüge mit demselben Materiale hergestellt sind, erhellt ohne weiteres Denn das bei genügender Vergrößerung aufgenommene Strukturbild von Schriftzügen ist je nach der angewandten Tinte, Feder, der Art des Schreibens, dem in der Tinte vorhandenen vorläufigen Farbstoff u. s. w. charakteristisch verschieden. Voraussetzung für eine gute Fälschung ist demnach, daß dem Fälschenden genau die gleiche Tinte zur Verfügung steht wie die ursprünglich benutzte. Aber selbst wenn dies der Fall ist, wird in den meisten Fällen eine nachträgliche Aenderung der Schriftzüge auf photographischem Wege festzustellen sein, da auch ein und dieselbe Tinte je nach ihrer Behandlung im Tintenfasse (Dauer des Stehens, Berührung mit rostigen Federn u. dergl.) verschiedene Strukturbilder liefert.

Aber auch dann, wenn der Fälscher zufällig in der Lage ist, die gleiche Tinte aus dem gleichen Tintenfasse zu verwenden, wie sie auch zur Herstellung des ursprünglichen Schriftstückes gedient hat, bleibt noch als größte Schwierigkeit, die richtige Intensität der Schrift anzuwenden. Gewöhnlich taucht man ja beim Schreiben die Feder tief in die Tinte und schreibt so lange, bis keine Tinte mehr in der Feder ist, dann taucht man wieder ein u. s. f. Infolgedessen nimmt die Intensität der Schriftzüge von einem Maximum an stetig ab, um dann vom Minimum aus plötzlich wieder zum Maximum überzuspringen. Den Verschiedenheiten in der Intensität entsprechen naturgemäß Unterschiede in den bei photographischer Vergrößerung erhaltenen Strukturbildern. Nun ist es so gut wie ausgeschlossen, nach dem Augenschein die Intensität richtig zu beurteilen, zumal wenn die ursprüngliche Schrift schon trocken war und dadurch schon ihre Farbe geändert hatte.

Uebrigens lassen sich in vielen Fällen, bei denen es sich um Hinzufügen von Zahlen oder Buchstaben handelt, Fälschungen schon rein äußerlich daran erkennen, daß die Abstände zwischen den einzelnen Schriftzeichen nicht gleichmäßig sind. Gewöhnlich zeigen hinzugefügte Zahlen größeren Abstand als die ursprünglich vorhandenen.

Auch zur Beantwortung der zweiten vorher angeführten Frage, ob auf einem Schriftstück Schriftzüge entfernt sind und worin die entfernten Zeichen bestanden, kann die Photographie wertvolle Anhaltspunkte liefern.

Die Entfernung von Schriftzügen kann entweder auf mechanischem oder auf chemischem Wege erfolgen. Da moderne Eisengallustinten merklich in das Papier eindringen, muß zur Entfernung

der Schriftzüge auf mechanischem Wege mit einem Messer oder Radiergummi verhältnismäßig viel Papier fortgenommen werden. Die betreffende Stelle wird also bei Aufnahmen im durchfallenden Licht heller erscheinen als die Umgebung. Oft genügen auch Photographien im schräg auffallenden Lichte, um die durch das Radieren an den entsprechenden Stellen hervorgerufenen Veränderungen der Papierfasern deutlich hervortreten zu lassen.

Auf chemischem Wege läßt sich Schrift durch abwechselnde Behandlung mit einer Säure (meist Oxal-, Wein-, Zitronen- oder Essigsäure) und einem Oxydationsmittel (gewöhnlich alkalische Chlorkalklösung) entfernen. Die hierbei sich abspielenden Vorgänge können nach Dennstedt und Voigtländer in folgender Weise erklärt werden:

„Bei Galläpfel- und Gallustinten besteht die Einwirkung darin, daß zunächst die Säure das Eisentannat oder -gallat zerlegt, die freigewordene Gerb- oder Gallussäure und das neugebildete Eisensalz der angewendeten Säure gehen dann in Lösung, der etwa vorhandene Farbstoff wird bloßgelegt. Die jetzt nach dem Abtupfen mit Fließpapier aufgebrachte Bleichflüssigkeit zerstört den Farbstoff und die noch vorhandene Gallus- und Gerbsäure, während das Eisen vollständig in Eisenoxyd verwandelt wird. Bei den Wiederholungen tritt immer wieder dieselbe Wirkung ein, die Wiederholung ist nur deshalb nötig, weil Eisensalz und Farbstoff verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen diese Chemikalien besitzen und sich gegenseitig durchdringen; durch die wiederholte Behandlung werden immer neue Stellen bloßgelegt und der Einwirkung zugänglich gemacht“ [1]).

Da bei chemischer Behandlung die Leimung des Papieres an der betreffenden Stelle zerstört wird, läßt sich ein solches Vorgehen leicht daran erkennen, daß ein auf die behandelte Stelle gebrachter Wassertropfen auseinanderfließt.

Auch zur Kenntlichmachung ursprünglich vorhandener Schriftzüge können die photographischen Verfahren von Nutzen sein. Freilich, wenn die Schrift auf mechanischem Wege gut entfernt war, ist es nicht mehr möglich, die Schriftzüge wieder zum Vorschein zu bringen Dagegen bleiben im allgemeinen bei der Anwendung chemischer Mittel kleine Mengen von Eisenoxyd im Papiere zurück, die durch geeignete Behandlung sichtbar gemacht werden können.

Für das Arbeiten mit wässerigen Lösungen kommen zu diesem

[1]) Dennstedt u. Voigtländer a. a. O S. 83.

Zwecke in erster Linie Ferrocyankalium und Rhodankalium in Betracht. Letzteres ist aus dem Grunde vorzuziehen, weil die Grenze der Empfindlichkeit der durch Rhodankalium erzeugten Rotfärbung (1 : 2000000) erheblich höher liegt als die des Berlinerblau (1 : 400000). Es ist jedoch hervorzuheben, daß bekanntlich bei photographischen Positiven Blau als hell, Rot als dunkel erscheint. Infolgedessen kann es sich in Fällen, in denen die chemisch entfernten Schriftzüge von neuem überschrieben sind, empfehlen, die Berlinerblaufärbung trotz ihrer geringeren Empfindlichkeit anzuwenden, um auf der Photographie die Unterschiede zwischen alter und neuer Schrift besser hervortreten zu lassen.

Der Behandlung mit wässerigen Lösungen ziehen Dennstedt und Voigtländer jedoch die Benutzung gasförmiger Reagentien weit vor, da die Schriften dann viel deutlicher zu erkennen sein sollen. Am besten soll sich zu diesem Zwecke gasförmige Rhodanwasserstoffsäure (aus Rhodankalium und Salzsäure), sowie Schwefelammonium (gleichzeitige Einwirkung von gasförmigem Ammoniak und Schwefelwasserstoff) eignen.

Die mitgeteilten Stichproben aus dem interessanten Werke Dennstedts und Voigtländers mögen genügen, um die vielseitige Anwendungsfähigkeit optischer Verfahren auf Fragen der Tintenuntersuchung zu erläutern.

Schlußwort.

In den vorstehenden Abschnitten ist eine kurze Uebersicht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse betreffs der Untersuchung von Eisengallustinten gegeben. Viel bleibt noch auf diesem wichtigen Gebiete zu tun, aber die Grundlinien, auf denen weitere Fortschritte möglich erscheinen, sind durch die bisherigen Untersuchungen vorgezeichnet. Zumal auf Grund der im Kgl Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde ausgearbeiteten quantitativen Prüfungsverfahren ist es bereits jetzt mit einem erheblichen Grade von Sicherheit möglich, die Zusammensetzung einer Eisengallustinte zu ermitteln. Es erscheint daher nicht mehr als ganz zutreffend, wenn sich auch noch in neuerer einschlägiger Literatur die Bemerkung findet, „die Analyse der Tinte komme gleich hinter der der Stiefelwichse" [1]). Im Gegenteil stellt sich die Prüfung, ob eine Tinte den Anforderungen der Klasse I der amtlichen „*Grundsätze*" genügt oder nicht, als verhältnismäßig einfache und leicht auszuführende Aufgabe dar.

Anderseits ist zu erwarten, daß die eingehende Beschäftigung mit der Chemie der Eisengallustinten, wo noch manche Frage der Lösung harrt, auch für die Tintenerzeugung selbst unmittelbar von Nutzen sein wird. Nicht nur wird durch die Auffindung geeigneter analytischer Verfahren die Kontrolle über die auf den Markt kommenden Fabrikate erleichtert oder erst ermöglicht, so daß unlauterer Wettbewerb eher ausgeschaltet werden kann, sondern auch die Fabrikation selbst erhält neue Anregungen. Ein Beispiel möge dies erläutern.

In Osts bekanntem Lehrbuche der chemischen Technologie [2])

---

[1]) Elsner, Die Praxis des Chemikers. Hamburg u. Leipzig, L. Voß 7. Aufl., 1900, S. 615.

[2]) Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie. Hannover, Jänecke 6. Aufl., 1908, S. 608.

werden bei der Besprechung der Tinte zunächst die Anforderungen zusammengestellt, denen eine gute Tinte zu genügen hat. Sie soll danach „tiefschwarz aus der Feder fließen, soll den Farbstoff in Lösung enthalten, dünnflüssig sein, nach dem Eintrocknen durch Wasser und Alkohol nicht auszuwaschen, soll licht- und luftbeständig, überhaupt möglichst unvergänglich sein; sie soll bei Aufbewahren sich halten, auf gut geleimtem Papier nicht durchschlagen und Papier und Stahlfedern nicht angreifen." Ost fügt hinzu: „Eine Tinte, welche alle diese Bedingungen erfüllt, gibt es bis jetzt nicht."

Diese letztere Behauptung trifft vielleicht schon heute nicht mehr zu. Nach den Angaben von Silbermann und Ozorovitz (siehe S. 55) soll die Lösung des ammoniumoxyferrigallussauren Ammoniums in Wasser die Eigenschaften einer unvergänglichen Tinte besitzen. Die interessanten Mitteilungen der genannten Forscher bedürfen freilich noch der eingehenden Prüfung. Jedoch scheint hier in der Tat die Möglichkeit vorzuliegen, zu einer säurefreien Eisengallustinte zu gelangen. Damit wäre aber eine Tinte gegeben, welche die wichtigsten der oben angeführten Bedingungen erfüllt. Sache der Technik ist es, derartige Anregungen weiter zu verfolgen.

Sachregister.

Alizarintinte 12 13.
Ammoniumoxyferrigallussaures Ammonium 55.
Anilinfarbentinten 14.
Ausflüsse 24.

Benzoesäure 27.
Blätter 23.
Blauholzauszug 26.

Chromblauholztinten 12. 14.

Dextrin 27.
— Nachweis in Eisengallustinten 122.
Dividivi 23.
Dividiviauszüge 47. 101. 112 113.

Eisen 15.
— quantitative Bestimmung in Eisengallustinten 114. 115. 116.
Eisengallustinten 10.
— Chemie der 31—60.
— Geschichtliches 10—20.
— Haltbarkeit 60.
— Herstellung von 26—31
— — Rohstoffe 20—26.
— Schwärze der 60.
— Untersuchung 60.
— — Ermittlung des Eisengehaltes 114. 115. 116.
— — — — Gerb- und Gallussäuregehaltes 65—101. 102—114.
— — — — Säuregehaltes 116—120.
— — mikroskopische und photographische 131—134.
— — Nachweis und Bestimmung mineralischer Bestandteile 121.
— — — — — organischer Bestandteile 121. 122
— — Prüfung auf Haltbarkeit 123—127.
— — — auf Leichtflüssigkeit und Nichtklebrigkeit 116 130. 131.
— — — auf Schwarzwerden der Schriftzüge 127—130.
— Zusammensetzung 26—29.
Eisengallustintenfarbstoff, eigentlicher 12. 31.
Eisengallustintenfarbstoff, eigentlicher, prozentische Zusammensetzung 38. 39. 40
— vorläufiger 31. 120.
Eisenverbindungen, farbige 40. 41. 45. 46.
— — Konstitution 48—55
Eisenvitriol 25. 26.
Ellagsäure 37. 38.
Essigesterverfahren zur Bestimmung von Gerb- und Gallussäure 65—114

Farbige Eisenverbindungen siehe Eisenverbindungen
Farbstoffe, für Eisengallustinten 27 28. 29. 30. 130.
— Nachweis in Eisengallustinten 122.
Früchte 22. 23.

Galläpfel 20
Galläpfelauszüge 15. 30. 47. 101. 103 bis 106. 114.
Gallen 20 21. 22. 26.
Gallusdokumententinte 28.
Galluskopiertinte 28
Gallussäure 31.
— Konstitution 31.
— siehe Gerb- und Gallussäure.
Gerbmaterialien, Bewertung 25.
Gerbsäure 31.
— Nachweis in Eisengallustinten 122.
Gerb- und Gallussäure 15. 61.
— — — qualitative Reaktionen 61—65.
— — — quantitative Bestimmung 65 bis 101. 102—114.
— — — — gewichtsanalytische Bestimmung 65—77.
— — — — — jodometrische Bestimmung 85—98.
— — — — — kolorimetrische Prüfung 98—100.
— — — — — Titration mit Kupfersulfat 77—85
— — — — — siehe Gerbstofftinten.
Gerbstoffauszüge, Färbungen mit Eisenvitriol 47. 48.
— qualitative Reaktionen 101. 102.

Gerbstoffauszüge siehe Gerbstofftinten.
Gerbstoffe 20 ff
— glykosidische 24. 25.
— nichtglykosidische 24.
Gerbstofftinten 102 114.
— quantitative Bestimmung der Gerb- und Gallussäure 102—114.
— — in Dividiviauszügen 112 113.
— — in Galläpfelauszügen 102—105.
— — in Myrobalanenauszügen 106 bis 112
— — in Rindenauszügen 113. 114
Glycerin 27
Glykogallussäure 37.
Goldtinten 10.
Grundsätze für amtliche Tintenprüfung 14.
— — — — im Deutschen Reich 15.
— — — — Kritik derselben 16.
— — — — in Amerika 20.
— — — — in Belgien 19 20
— — — — in Dänemark 17 18. 19
— — — — in Oesterreich-Ungarn 19.
Gummi arabicum 27.
— — Nachweis in Eisengallustinten 122.

Haltbarkeit der Schriftzüge 12. 14
— der Tinte 60.
— — — Prüfung auf 122—127.
Hektographentinten 14.
Herstellung von Eisengallustinten 30
Hölzer 23.

Indikatoren für die Bestimmung des Säuregehaltes in Eisengallustinten 118. 119. 120.

Kaisertinte 12.
Karbolsäure 27.
— siehe Phenol

Myrobalanen 22
Myrobalanenauszüge 47. 101. 106—112.

Normaltinte 18. 29. 48. 99. 126. 129.

Phenol, Nachweis in Eisengallustinten 121 122.
— siehe Karbolsäure
Phenole und Phenolderivate 42. 43. 44.
— — — Färbungen mit Eisenvitriol 45. 46
Phlobaphene 24. 38.
Purpurtinte 10.

Rinden 23.
Rindenauszüge 113.
Rohstoffe der Eisengallustintenfabrikation 20—26.
Rufigallussäure 61
Rußtinten 9.

Säure, freie, in Eisengallustinten 27 28. 29.
— — — — qualitativer Nachweis 121
— — — — quantitative Bestimmung 116—120.
Salicylsäure 27.
— Nachweis in Eisengallustinten 121. 122.
Salzsäure in Tinten 29
Schalen 24.
Schimmeln der Tinte 11. 12
Schriftzüge (mit Eisengallustinte) 127.
— Kenntlichmachung ursprünglich vorhandener 133
— Mikroskopische und photographische Untersuchung 131. 132. 133
— Prüfung auf Schwarzwerden 127—130.
Sepiatinten 9.
Silbertinten 10.
Stengel 23.
Streifenmethode z. Prüfung auf Schwarzwerden der Schriftzüge 128. 129 130
Sublimat 27.

Tannin 31.
— Eigenschaften und Konstitution 31 bis 37.
Tinte 9.
— eisenhaltige 9.
— Geschichtliches 9—20
— Giftigkeit 27
— säurefreie 55.
Tinten, farbige 10.
— siehe Eisengallustinten.
Tintenbildungen 53.
Tintenfärbungen und Beizenfärbungen 56 57. 58. 59.
Tintenprüfung, amtliche Grundsätze siehe Grundsätze.
Tusche, chinesische 9.

Untersuchung von Eisengallustinten 60 bis 134.
— — — chemische Prüfungen 61—122.
— — — mechanische Prüfungen 122 bis 134

Verdickungsmittel 12 13 27. 122.

Zucker 27.
— Nachweis in Eisengallustinten 122.
Zusammensetzung von Eisengallustinten 26—29.

Autorenregister.

Andés 17 19 30.
Appelius siehe Paeßler
Aweng 33.

Benett siehe Procter.
Berthelot 69. 71.
Berzelius 12.
Beyer 27.
Biginelli 63.
Birukoff 56.
Blockey siehe Procter.
Bodländer 87. 88
Boudet 98
Boyle 10.
Braconnot 12
Brissemoret 101.
Buchheister 30

Cahn 56.
Claisen 49 50. 52.
Cornimboeuf 65. 98
Crouzel 63. 65.

David 64
Decker 35.
Dennstedt u. Voigtländer 131 133. 134.
Desch siehe Hantzsch.
Dieterich 27
Dreaper 78 79 80.

Elsner 135.
Etti 61. 62

Feist 36 37.
Feldmann 62.
Fels 118.
Fernau 78.
Finkener 17 60. 66 68 69
Flawitzky 33
Fleck 77. 78.
Frabot siehe Jean.
Fridolin 22.
Friedenthal 118

Glücksmann 35. 63.
Graebe 38
Griggi 65
Günther 33.

Hackford siehe Trotman
Hantzsch u. Desch 53 54.
Heinemann 35. 63 64
Hell 30.
Herzig u. Tscherne 35
Hesse 40.
Hinrichsen 60 70. 74. 75. 116 118. 120.
— u Kedesdy 35. 59. 77. 79. 80. 85. 86. 101.
— u. Sachsel 71.
— siehe Rothe.
Hlasiwetz 32.

Jean 85 98.
— u Frabot 63.

Kedesdy 99.
— siehe Hinrichsen.
Koch 62.
Köster 14.
Kollo 64.
Kostanecki, v. 57 59.
— u Niementowski 56
— siehe Liebermann.
Kreis 101.
Kunz-Krause 33.
Kynast 131.

Lehner 30.
Leidié 10.
Leonhardi 12 13 15
Levi u Wilmer 101.
Lewis 11.
Liebermann 57. 58. 59.
— u. v. Kostanecki 56
— u. Weuse 56.
Lloyd 34.
Löwe 32. 62. 78.
Lorenz siehe Specht.
Luther siehe Ostwald

Mc Coy 86.
Manea 64

Mitchell 101
Mohr 116.
Munson 20.
Muth siehe Wislicenus

Nasse 62.
Nernst 69. 71. 117.
Neumann siehe Schluttig
— u Schluttig 9 11. 22 24.
Niementowski siehe v. Kostanecki.
Nierenstein 32. 35. 36 63. 101.
Noah 56.

Ost 135. 136.
Ostwald und Luther 118.
Ozorovitz siehe Silbermann

Paeßler 65.
— u. Appelius 64.
— siehe Procter.
Parker u. Payne 78. 101.
Paternó 34.
Payne siehe Parker.
Pelouze 39
Perkin 13
Pottevin 34
Prior 120 121. 122
Procter u Benett 79
— u. Blockey 64.
— u Paeßler 25. 61. 63 101. 103
Puckner 86

Raschig 40. 51 52. 53
Ribaucourt 11
Ridenour 62.
Rosenheim 35.
— u. Schidrowitz 33
Rothe 66. 67. 100. 121.
— u. Hinrichsen 66 72 73. 115 123
Runge 12 40. 52.
Ruoß 64.

Sachsel siehe Hinrichsen
Saleßky 118.
Salm 118. 119.
Sarauw 40.
Scheele 12 32.
Scheuer siehe Vaubel.
Schidrowitz siehe Rosenheim.
Schiff 32. 33. 35. 36 37. 39. 40. 48
Schluttig 101
— u Neumann 16. 17. 18 19 29. 30 31. 39 40. 41. 46. 47. 48 56. 59. 99 122. 126. 127 128 129. 130
— siehe Neumann.
Schröder, v. 129.
Seyda 62.
Silbermann u. Ozorovitz 54. 55. 58. 136
Specht und Lorenz 63
Spence 65.
Spica 64.
Steer 32.
Strasny 63
Szabanejew 31. 34

Thompson 62.
Thoms 63.
Tieghem, van 32. 33
Todeschini 64
Trotman u Hackford 63 78.
Tscherne siehe Herzig.
Tschugaeff 59

Ullmann 63
Utz 34. 63.

Vandevelde 20.
Vaubel u. Scheuer 62.
Viedt 30.
Voigtländer siehe Dennstedt.
Vournasos 34

Wackenroder 62
Walden 33 34.
Wattenbach 10
Wende 56.
Wense siehe Liebermann.
Werner 59.
Wiesner 20. 21 22. 23.
Wilmer siehe Levi.
Wislicenus 50. 51 53 65
— u. Muth 65
Wittstein 32 39

Young 62

Zwick 101.